

Spektroskopische und theoretische
Untersuchungen
zu Struktur und Dynamik
von kovalenten Fulminaten und
Heterokumulenen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

der Justus-Liebig-Universität Gießen

Fachbereich 14 (Chemie)

vorgelegt von

DIPLOM-CHEMIKER

HOLGER LICHAU

Physikalisch-Chemisches Institut der Justus-Liebig-Universität
Gießen, 1999

D26

Dekan:	Prof. Dr. Wolfgang Laqua
I. Berichterstatter:	Prof. Dr. Manfred Winnewisser
II. Berichterstatter:	Prof. Dr. Günther Maier

Tag der mündlichen Prüfung:

FÜR MEINE FAMILIE

A scientific person will never understand why he should believe in opinions for the single reason that they are contained in a certain book.

...

He will never believe that the results of his own attempts are final.

Albert Einstein

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
1.1	Qualitative Erläuterung der Quasilinearität	2
1.1.1	Die Vibrationszustände eines quasilinearen Moleküls	4
1.1.2	Die Rotationszustände eines quasilinearen Moleküls	7
1.1.3	Disiloxan und Kohlenstoffsuboxid, zwei extrem quasilineare Moleküle . . .	7
1.2	Themenstellung und Motivation	13
1.2.1	Die Heterokumulene OC_3S und OC_5S	13
1.2.2	Die Fulminate BrCNO , ClCNO und NCCNO	15
1.3	Literaturverzeichnis	21
2	Anmerkungen zur Theorie der chemischen Bindung	29
2.1	Verfahren für <i>ab initio</i> -Berechnungen	29
2.1.1	Das Hartree-Fock-Verfahren	31
2.1.2	Die Dichtefunktionaltheorie	33
2.1.3	Møller-Plesset-Störungsrechnungen	34
2.1.4	Die Theorie der Konfigurationswechselwirkung	36
2.1.5	Der <i>coupled cluster</i> -Ansatz	38
2.2	Basissätze für <i>ab initio</i> -Berechnungen	40
2.2.1	Die Basissätze von Pople und Mitarbeitern	40
2.2.2	Die Basissätze von Dunning und Mitarbeitern	41
2.3	Literaturverzeichnis	42
3	Anmerkungen zur Theorie der Molekülspektren	45
3.1	Quantenmechanische Beschreibung des starren Rotators	45
3.1.1	Quantisierung des Drehimpulses	45
3.1.2	Der symmetrische Rotator	49
3.1.3	Der asymmetrische Rotator	50
3.2	Gewinkelte Kettenmoleküle als rotierende Systeme	54
3.2.1	Der Hamilton-Operator eines nichtlinearen Moleküls	54
3.2.2	Entwicklung und Reduktion des Hamilton-Operators	55
3.2.3	Eigenwerte der Rotation eines nichtlinearen Moleküls	58
3.3	Lineare Kettenmoleküle als rotierende Systeme	61
3.3.1	Der Hamilton-Operator eines linearen Moleküls	61
3.3.2	Eigenwerte der Rotation eines linearen Moleküls	63
3.4	Alternative Ansätze zur Beschreibung von Kettenmolekülen	66
3.4.1	Das Versagen konventioneller Ansätze für quasilineare Kettenmoleküle . .	66
3.4.2	Der Hamilton-Operator nach Hougen, Bunker und Johns	67
3.4.3	Das Modell des starren Knickschwingers	70

3.4.4	Das Modell des halbstarren Knickschwingers	70
3.5	Notwendige Resonanzen im quasilinearen Kettenmolekül	71
3.5.1	k_a -Typ-Verdopplung und -Resonanz beim fast prolaten Kettenmolekül	71
3.5.2	l -Typ-Verdopplung und -Resonanz beim linearen Kettenmolekül	72
3.6	Die Theorie der Kernhyperfeinaufspaltung	73
3.6.1	Allgemeine Betrachtungen zur Kernquadrupol-Wechselwirkung	74
3.6.2	Kernquadrupol-Aufspaltung im linearen Rotator	75
3.6.3	Kernquadrupol-Aufspaltung im asymmetrischen Rotator	76
3.6.4	Intensitäten der Kernquadrupol-Komponenten eines Übergangs	77
3.7	Literaturverzeichnis	77
4	Millimeterwellen-Spektroskopie in der Frequenzdomäne	81
4.1	Grundlagen der Millimeterwellen-Spektroskopie	82
4.1.1	Strahlungsquellen für den Mikrowellen- und Millimeterwellen-Bereich	83
4.1.2	Detektoren für den Mikrowellen- und Millimeterwellen-Bereich	84
4.1.3	Linienbreiten und Linienprofile	85
4.1.4	Phasenempfindliche Detektion	86
4.2	Die Millimeterwellen-Spektrometer der Baureihe AM-MSP	88
4.2.1	Technische Beschreibung der Spektrometer	88
4.2.2	Wahl der Aufnahmebedingungen	94
4.2.3	Aufarbeitung der Spektren	104
4.3	Das Submillimeterwellen-Spektrometer in Köln	109
4.3.1	Technische Beschreibung des Spektrometers	109
4.3.2	Wahl der Aufnahmebedingungen	111
4.3.3	Aufarbeitung der Spektren	112
4.4	Der <i>FASSST</i> -Aufbau in Columbus	116
4.4.1	Technische Beschreibung des Spektrometers	116
4.4.2	Wahl der Aufnahmebedingungen	120
4.4.3	Aufarbeitung der Spektren	120
4.5	Literaturverzeichnis	121
5	Infrarot-Spektroskopie in der Ortsdomäne	125
5.1	Grundlagen der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie	126
5.1.1	Das Michelson-Interferometer	127
5.1.2	Vom Interferogramm zum Spektrum	128
5.1.3	Praktische Beschränkungen	130
5.2	Das Infrarot-Spektrometer Bruker IFS 120 HR	134
5.2.1	Technische Beschreibung des Spektrometers	136
5.2.2	Wahl der Aufnahmebedingungen	138
5.2.3	Aufarbeitung der Spektren	139
5.3	Literaturverzeichnis	142
6	Das α-Typ-Rotationsspektrum von Bromfulminat	145
6.1	Ausgangslage und bisherige Arbeiten	146
6.1.1	Niedrigauflösende Spektroskopie am Bromfulminat	146
6.1.2	Hochauflösende Spektroskopie am Bromfulminat	147
6.2	Präparation des Pyrolysevorläufers	147
6.2.1	Darstellung von Oximinoessigsäure	148

6.2.2	Darstellung von Dibromformoxim	148
6.3	Aufzeichnung des Millimeterwellen-Spektrums von BrCNO	149
6.3.1	Konzeption des Experiments	149
6.3.2	Durchführung der Messungen	150
6.4	Qualitative Interpretation des Spektrums	151
6.4.1	Identifikation und Zuordnung der Übergänge	151
6.4.2	BrCNO als hochgradig quasilineares Molekül	158
6.5	Quantitative Analyse des Spektrums	162
6.5.1	Übergangsfrequenzen und spektroskopische Konstanten	163
6.5.2	Analyse nach dem konventionellen Ansatz	169
6.6	Literaturverzeichnis	171
7	Das α-Typ-Rotationsspektrum von Chlorfulminat	173
7.1	Ausgangslage und bisherige Arbeiten	173
7.1.1	Niedrigauflösende Spektroskopie am Chlorfulminat	173
7.2	Präparation des Pyrolysevorläufers	174
7.2.1	Darstellung von Dichlorformoxim (Phosgenoxim)	174
7.3	Aufzeichnung des Millimeterwellen-Spektrums von ClCNO	175
7.3.1	Konzeption des Experiments	175
7.3.2	Durchführung der Messungen	176
7.4	Qualitative Interpretation des Spektrums	176
7.4.1	Identifikation und Zuordnung der Übergänge	176
7.4.2	ClCNO als weiteres hochgradig quasilineares Molekül	178
7.4.3	Kombinationszustände von Knickschwingungen	182
7.5	Quantitative Analyse des Spektrums	189
7.5.1	Übergangsfrequenzen und spektroskopische Konstanten	189
7.5.2	Analyse nach dem konventionellen Ansatz	196
7.6	Literaturverzeichnis	196
8	Ableitung der Termschemata der quasilinearen Knickschwingungen	197
8.1	Aufzeichnung des SubMMW-Spektrums von BrCNO	198
8.1.1	Abschätzung des Bandenzentrums der Fundamentalbande	198
8.1.2	Konzeption des Experiments	200
8.1.3	Durchführung der Messungen	200
8.2	Auswertung des erhaltenen Spektrums	200
8.2.1	Rotations-Vibrationsübergänge von BrCNO	201
8.2.2	Hohe α -Typ-Rotationsübergänge von BrCNO	204
8.3	Die Halogenfulminate als halbstarre Knickschwinger	205
8.3.1	Analyse der α -Typ-Rotationsübergänge von BrCNO	205
8.3.2	Das Termschema der BrCN-Knickschwingung	209
8.3.3	Analyse der α -Typ-Rotationsübergänge von ClCNO	211
8.3.4	Das Termschema der ClCN-Knickschwingung	215
8.4	Literaturverzeichnis	216
9	Spektroskopische Untersuchungen am Cyanofulminat	219
9.1	Ausgangslage und bisherige Arbeiten	219
9.1.1	Niedrigauflösende Spektroskopie am Cyanofulminat	220
9.1.2	Hochauflösende Spektroskopie am Cyanofulminat	221

9.2	Präparation des Pyrolysevorläufers	222
9.2.1	Darstellung von 3,4-Dicyanofuroxan	222
9.3	Aufzeichnung des MMW-Spektrums von NCCNO	223
9.3.1	Konzeption des Experiments	223
9.3.2	Durchführung der Messungen	223
9.4	Qualitative Interpretation des MMW-Spektrums	224
9.4.1	Identifikation und Zuordnung der Übergänge	224
9.4.2	NCCNO als leicht quasilineares Molekül	224
9.4.3	Kombinationszustände von Streck- und Knickschwingungen	229
9.5	Aufnahme des FIR-Spektrums von NCCNO um 90 cm^{-1}	231
9.5.1	Konzeption des Experiments	231
9.5.2	Durchführung der Messungen	232
9.6	Qualitative Interpretation des FIR-Spektrums	233
9.7	Aufzeichnung des SubMMW-Spektrums von NCCNO	234
9.7.1	Konzeption des Experiments	235
9.7.2	Durchführung der Messungen	235
9.8	Qualitative Interpretation des SubMMW-Spektrums	235
9.9	Quantitative Analyse der Spektren	235
9.9.1	Analyse nach dem konventionellen Modell eines linearen Moleküls	238
9.9.2	Analyse nach dem Modell des halbstarren Knickschwingers	243
9.10	Literaturverzeichnis	247
10	Spektroskopische Untersuchungen am 3-Thioxopropadien-1-on	249
10.1	Ausgangslage und bisherige Arbeiten	250
10.1.1	Das Rotationsspektrum von 3-Thioxopropadien-1-on	251
10.1.2	Das Vibrationsspektrum von 3-Thioxopropadien-1-on	253
10.2	Präparation des Pyrolysevorläufers	255
10.2.1	Darstellung von 1,2-Dichlorcyclobuten-3,4-dion	255
10.2.2	Darst. von Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0 ^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien	256
10.3	Aufnahme des MIR-Spektrums von OC ₃ S zwischen 400 und 700 cm^{-1}	257
10.3.1	Konzeption des Experiments	257
10.3.2	Durchführung der Messungen	258
10.4	Qualitative Interpretation des Spektrums	258
10.5	Quantitative Analyse des Spektrums	262
10.6	Literaturverzeichnis	268
11	Spektroskopische Untersuchungen am 5-Thioxopentatetraen-1-on	271
11.1	Ausgangslage und bisherige Arbeiten	271
11.1.1	Niedrigauflösende Spektroskopie am 5-Thioxopentatetraen-1-on	271
11.2	Präparation des Pyrolysevorläufers	272
11.2.1	Darstellung des Thioanhydrids der Dichlormaleinsäure	273
11.2.2	Darstellung des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure	275
11.3	Versuche zur Aufzeichnung des MMW-Spektrums von OC ₅ S	276
11.3.1	Konzeption des Experiments	277
11.3.2	Durchführung der Messungen	277
11.3.3	Resultate der Untersuchung	284
11.4	Literaturverzeichnis	285

12 Theoretische Untersuchungen zur Quasilinearität	287
12.1 Empirische Befunde	287
12.2 Das Stammsystem HCNO	291
12.3 Substituierte Systeme XCNO	296
12.4 Literaturverzeichnis	300
13 Zusammenfassung und Ausblick	303
 Anhang	 307
A Danksagung	309
B Lebenslauf	311
C Experimentelle Daten zu Kapitel 6	313
D Experimentelle Daten zu Kapitel 7	355
E Experimentelle Daten zu Kapitel 8	389
F Experimentelle Daten zu Kapitel 9	405
G Experimentelle Daten zu Kapitel 10	459
H Programme	501
H.1 quad32	501
H.2 est32	501
H.3 pat	502
H.4 qlinc97	502
I Veröffentlichungen	505
I.1 Fachzeitschriften	505
I.2 Tagungsbeiträge	505

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

1.1	Korrelation der Energieniveaus dreiatomiger Moleküle	3
1.2	Klassisches Bild des schwingungsinduzierten Drehimpulses	5
1.3	Satellitenstrukturen von NCCNO und NCNCO	8
1.4	Potentialfunktion der SiOSi-Knickschwingung von Disiloxan	9
1.5	Potentialfunktion der CCC-Knickschwingung von OC ₃ O	11
1.6	Verbesserte Potentialfunktion der CCC-Knickschwingung von OC ₃ O	12
1.7	Effektive Potentialfunktionen der HCN-Knickschwingung von HCNO	17
1.8	Berechnete Potentialfunktionen der HCN-Knickschwingung von HCNO	19
3.1	Energieniveaus eines asymmetrischen Kreisels	52
3.2	FORTRAT-Diagramm des <i>a</i> -Typ-Rotationsspektrums von HN ₃	60
3.3	FORTRAT-Diagramm des Rotationsspektrums von OC ₃ S	65
3.4	Referenzkonfiguration eines dreiatomigen Moleküls	67
3.5	Referenzkonfiguration eines vieratomigen Moleküls	69
3.6	Reduzierte Quadrupolenergien für eine Kernspinquantenzahl I von $\frac{3}{2}$	75
4.1	Linienformen in nullter bis zweiter Ableitung	87
4.2	Blockschaltbild der Millimeterwellen-Spektrometer	89
4.3	Verlauf der Stromstärke in einer Diode	92
4.4	Schematische Darstellung der planaren SCHOTTKY-Diode	93
4.5	Schematische Darstellung des Frequenzvervielfachers	94
4.6	Schwebungsbedingt asymmetrische Linienformen	95
4.7	Schwebungen des Untergrunds um 55 GHz und um 120 GHz	98
4.8	Modulationsbedingt asymmetrische Linienformen	99
4.9	Schwebungen des Untergrunds im Vervielfacherbetrieb	100
4.10	Übersichtsspektrum von ClCNO um 56.6 GHz	102
4.11	Übersichtsspektrum von ClCNO um 72.0 GHz	103
4.12	Anomales Rauschen bei großen Signalamplituden	104
4.13	Glättung eines Übersichtsspektrums	105
4.14	Versatz im Übersichtsspektrum	107
4.15	Systematischer Fehler im Übersichtsspektrum	107
4.16	Blockschaltbild des Submillimeterwellen-Spektrometers	110
4.17	Spektrum der Pyrolyseprodukte von Br ₂ CNOH um 573.2 GHz	112
4.18	Übersichtsspektrum der Pyrolyseprodukte von Br ₂ CNOH	113
4.19	Darstellung eines Übergangs vor und nach <i>Postzerofilling</i>	114
4.20	Erkannte Übergänge im Übersichtsspektrum der Pyrolyseprodukte von Br ₂ CNOH	115
4.21	Blockschaltbild des <i>FASSST</i> -Aufbaus	117
4.22	<i>FASSST</i> -Spektrum von NCCNO	118
4.23	<i>FASSST</i> -Spektrum von H ₃ CCNO	119

4.24	Ausschnitt aus dem <i>FASSST</i> -Spektrum von NCCNO	121
5.1	Schematische Darstellung eines MICHELSON-Interferometers	127
5.2	Illustration wichtiger FOURIER-Paare	129
5.3	Die sinc-Funktion als instrumentelle Linienform	131
5.4	Einige gebräuchliche Apodisierungsfunktionen	132
5.5	Illustration der Selbstapodisierung	133
5.6	Skizze des FTIR-Spektrometers mit externer Absorptionszelle	135
5.7	Blockschaltbild des FTIR-Spektrometers	137
5.8	Transmissionsspektrum von OC ₃ S zwischen 400 und 800 cm ⁻¹	139
5.9	Transmissionsspektrum von OC ₃ S um 560 cm ⁻¹	140
5.10	Transmissionsspektrum von NCCNO zwischen 60 und 260 cm ⁻¹	141
5.11	Transmissionsspektrum von NCCNO um 90 cm ⁻¹	142
6.1	Skizze der verwendeten Apparatur	150
6.2	Übersichtsspektrum von BrCNO zwischen 132 und 136 GHz	152
6.3	Übersichtsspektrum von BrCNO zwischen 129 und 139 GHz	153
6.4	Satellitenstrukturen von ⁷⁹ BrCNO und ⁸¹ BrCNO	154
6.5	Kernquadrupol-Aufspaltung für einige Übergänge von ⁷⁹ BrCNO	155
6.6	Übersichtsspektrum von BrCNO um 52.35 GHz	156
6.7	Übersichtsspektrum von BrCNO um 125.25 GHz	157
6.8	FORTRAT-Diagramm von OC ₃ O in verschieden angeregten Zuständen der CCC-Knickschwingung	159
6.9	FORTRAT-Diagramm von ⁸¹ BrCNO in verschieden angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung	160
6.10	Kernquadrupol-Komponenten zweier Übergänge von ⁷⁹ BrCNO	162
6.11	Anpassung von GAUSS-Profilen an einen Übergang von ⁷⁹ BrCNO	163
6.12	FORTRAT-Diagramm der Subzustände (10ν ₅ ^A) ^{4e/f} von ⁷⁹ BrCNO und ⁸¹ BrCNO	168
6.13	Die <i>l</i> -Typ-Verdopplungskonstanten einiger quasilinearer Moleküle I	169
7.1	Übersichtsspektren von BrCNO und ClCNO zwischen 112 und 116 GHz	177
7.2	Kernquadrupol-Aufspaltung für einige Übergänge von ³⁵ ClCNO	179
7.3	Übersichtsspektrum von ClCNO um 56.75 GHz I	180
7.4	FORTRAT-Diagramm von ³⁵ ClCNO in verschieden angeregten Zuständen der ClCN-Knickschwingung	181
7.5	Übersichtsspektrum von ClCNO um 56.75 GHz II	183
7.6	Korrelation der Energieniveaus vieratomiger Moleküle I	184
7.7	Korrelation der Energieniveaus vieratomiger Moleküle II	185
7.8	FORTRAT-Diagramm von ³⁵ ClCNO in weiteren angeregten Knickschwingungszuständen	187
7.9	Die <i>l</i> -Typ-Verdopplungskonstanten einiger quasilinearer Moleküle II	195
8.1	Berechnete Rotations-Vibrationsübergänge der BrCN-Fundamentale von BrCNO	201
8.2	Übersichtsspektrum der Pyrolyseprodukte von Br ₂ CNOH um 574 GHz	202
8.3	Übersichtsspektrum der Pyrolyseprodukte von Br ₂ CNOH um 576 GHz	203
8.4	Angepaßte Potentialfunktion und resultierende Termwerte für BrCNO	209
8.5	Angepaßte Potentialfunktion und resultierende Termwerte für ClCNO	215
9.1	Übersichtsspektren von ClCNO und NCCNO zwischen 115 und 119 GHz	225

9.2	Übersichtsspektrum von NCCNO um 55.95 GHz	226
9.3	FORTRAT-Diagramm von NCCNO in verschieden angeregten Zuständen der CCN-Knickschwingung	227
9.4	FORTRAT-Diagramm von NCCNO im zweiten angeregten Zustand der CCN-Knickschwingung I	228
9.5	FORTRAT-Diagramm von NCCNO in den Zuständen $n\nu_7$ und $\nu_4 + n\nu_7$	229
9.6	FORTRAT-Diagramm von NCCNO im zweiten angeregten Zustand der CCN-Knickschwingung II	230
9.7	FORTRAT-Diagramm von NCCNO in den Zuständen $\nu_5 + n\nu_7$ und $\nu_6 + n\nu_7$. . .	231
9.8	Bandensystem der CCN-Knickschwingung ν_7 von NCCNO	232
9.9	LOOMIS-WOOD-Plot der ν_7 -Fundamentalbande von NCCNO	233
9.10	Übersichtsspektrum von NCCNO um 493 GHz	236
9.11	Übersichtsspektrum von NCCNO um 495 GHz	237
9.12	Reduzierte Termwerte von NCCNO	240
9.13	Die l -Typ-Verdopplungskonstanten einiger quasilinearer Moleküle III	241
9.14	Angepaßte Potentialfunktion und resultierende Termwerte für NCCNO	246
10.1	FORTRAT-Diagramm der Zustände $\nu_4 + n\nu_7$, $\nu_5 + n\nu_7$ und $\nu_6 + n\nu_7$ von OC_3S . .	250
10.2	FORTRAT-Diagramm und δ -Plot des Zustands $\nu_6 + \nu_7$ von OC_3S	251
10.3	Vibrationstermschema von OC_3S unterhalb von 1000 cm^{-1}	254
10.4	Bandensystem der Knickschwingung ν_5 von OC_3S	257
10.5	LOOMIS-WOOD-Plot der ν_5 -Fundamentalbande von OC_3S	258
10.6	Zuordnung der Q -Zweige unterhalb von 550 cm^{-1}	260
10.7	Zuordnung der Q -Zweige oberhalb von 550 cm^{-1}	261
10.8	FORTRAT-Diagramm der Zustände $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$ von OC_3S	262
10.9	Ausschnitt aus dem Bereich der P -Zweige	263
10.10	Vibrationstermschema der Zustände $\nu_5 + n\nu_7$ von OC_3S	266
12.1	Zusammenhang zwischen den Quasilinearitätsparametern γ_0 , f_0 und λ_0	289
12.2	Resultate der <i>ab initio</i> -Berechnungen für HNNN	294
12.3	Resultate der <i>ab initio</i> -Berechnungen für HNCO	294
12.4	Resultate der <i>ab initio</i> -Berechnungen für HCNO (I)	295
12.5	Resultate der <i>ab initio</i> -Berechnungen für HCCF	295
12.6	Besetzte π -Orbitale von HCNO und HCCF	296
12.7	Resultate der <i>ab initio</i> -Berechnungen für HCNO (II)	297
12.8	Resultate der <i>ab initio</i> -Berechnungen für FCNO	297
12.9	Resultate der <i>ab initio</i> -Berechnungen für NCCNO	298
12.10	Resultate der <i>ab initio</i> -Berechnungen für H_3CCNO	298
12.11	Resultate der <i>ab initio</i> -Berechnungen für H_2BCNO	299

TABELLENVERZEICHNIS

2.1	Orbitale für einige Basissätze der cc-pVXZ -Familie	42
3.1	Identifikation der mitrotierenden Koordinatenachsen x, y, z mit den Hauptträgheitsachsen a, b, c	49
3.2	Die Koeffizienten F, G und H des reduzierten Hamilton-Operator \hat{H}_κ	51
4.1	Untergliederung des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung I	81
4.2	DOPPLER-Breiten der untersuchten kovalenten Fulminate und Heterokumulene	86
4.3	Parameter aller Meßkampagnen zu den Rotationsspektren kovalenter Fulminate	97
4.4	Linienpositionen der gemessenen Rotationsübergänge von OCS	106
4.5	Zusammenstellung aller Kalibrationsfunktionen	108
5.1	Untergliederung des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung II	125
5.2	Instrumentelle Parameter zur Aufnahme der Infrarot-Spektren	138
6.1	Fundamentalübergänge der CNO-Streckschwingungen verschiedener kovalenter Fulminate XCNO	146
6.2	Kopplungskonstanten eQq für BrCNO	164
6.3	Spektroskopische Konstanten für $^{79}\text{BrCNO}$	166
6.4	Spektroskopische Konstanten für $^{81}\text{BrCNO}$	167
6.5	Die l -Typ- Verdopplungskonstanten von BrCNO in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung	168
7.1	Harmonische Schwingungswellenzahlen von ClCNO	182
7.2	Kopplungskonstanten eQq für ClCNO I	188
7.3	Kopplungskonstanten eQq für ClCNO II	189
7.4	Spektroskopische Konstanten für $^{35}\text{ClCNO}$ I	191
7.5	Spektroskopische Konstanten für $^{35}\text{ClCNO}$ II	192
7.6	Spektroskopische Konstanten für $^{37}\text{ClCNO}$ I	193
7.7	Spektroskopische Konstanten für $^{37}\text{ClCNO}$ II	194
7.8	Die l -Typ- Verdopplungskonstanten von ClCNO in angeregten Zuständen der ClCN-Knickschwingung	194
8.1	Empirische Vorfaktoren für einige Kettenmoleküle	199
8.2	Spektroskopische Konstanten für $^{79}\text{BrCNO}$ und $^{81}\text{BrCNO}$	205
8.3	Auf CCSD(T)/cc-pVQZ -Niveau berechnete Geometrien von BrCNO	206
8.4	Mit dem Programm GSRB angepaßte Parameter für BrCNO	207
8.5	Resultierende Termwerte und Reihenententwickelungskonstanten für BrCNO	208
8.6	Auf CCSD(T)/cc-pVQZ -Niveau berechnete Geometrien von ClCNO	211
8.7	Mit dem Programm GSRB angepaßte Parameter für ClCNO	212

8.8	Vergleich der für BrCNO und ClCNO angepaßten Parameter	213
8.9	Resultierende Termwerte und Reihenentwicklungskonstanten für ClCNO . . .	214
9.1	Fundamentalübergänge der Normalschwingungen von NCCNO	220
9.2	Spektroskopische Konstanten für den Schwingungsgrundzustand und die Zustände ν_4 , $\nu_5 + \nu_6$, ν_6 und $\nu_6 + \nu_7$ von NCCNO	221
9.3	Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten verschiedener Isotopomere . . .	221
9.4	Zentren der identifizierten Subbanden von NCCNO	234
9.5	Effektive Konstanten für die Zustände $n\nu_7$ von NCCNO	239
9.6	Effektive Konstanten für die Zustände $n\nu_7$ von substituierten Isotopomeren . . .	242
9.7	Effektive Konstanten für die Zustände $\nu_4 + n\nu_7$ von NCCNO	242
9.8	Effektive Konstanten für die Zustände ν_5 und ν_6 von NCCNO	243
9.9	Auf QCISD(T)/6-31G* -Niveau berechnete Geometrien von NCCNO	244
9.10	Mit dem Programm GSRB angepaßte Parameter für NCCNO	245
9.11	Resultierende Termwerte für das Hauptisotopomer	247
10.1	Spektroskopische Konstanten für die Zustände $\nu_6 + n\nu_7$ und $\nu_5 + n\nu_7$ von OC ₃ S .	252
10.2	Effektive Konstanten für die Zustände ν_6 , ν_7 und $\nu_6 + \nu_7$ von OC ₃ S	253
10.3	Bandenursprünge der Fundamentalbanden von OC ₃ S	255
10.4	Spektroskopische Konstanten für den Schwingungsgrundzustand und die Zustände ν_7 und $2\nu_7$ von OC ₃ S	259
10.5	Identifikation der verschiedenen Subzustände der Zustände $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$ von OC ₃ S	259
10.6	Effektive Konstanten für die Zustände $n\nu_7$ und $\nu_5 + n\nu_7$ von OC ₃ S	265
11.1	Bandenlagen der Fundamentalbanden von OC ₅ S	272
12.1	Quasilineritätsparameter für verschiedene Kettenmoleküle	288
12.2	Berechnete Barrieren zur Linearität für verschiedene Kettenmoleküle	293
12.3	Korrelation zwischen π -Elektronen-Dichte und -Bindungslänge	299
12.4	Population der 2 <i>p</i> -Orbitale des Fluor-Atoms im Fluorfulminat	300
C.1	<i>a</i> -Typ-Rotationsübergänge von ⁷⁹ BrCNO im Millimeterwellen-Bereich	314
C.2	<i>a</i> -Typ-Rotationsübergänge von ⁸¹ BrCNO im Millimeterwellen-Bereich	334
D.1	<i>a</i> -Typ-Rotationsübergänge von ³⁵ ClCNO im Millimeterwellen-Bereich	356
D.2	<i>a</i> -Typ-Rotationsübergänge von ³⁷ ClCNO im Millimeterwellen-Bereich	375
E.1	<i>a</i> -Typ-Rotationsübergänge von ⁷⁹ BrCNO im Submillimeterwellen-Bereich	390
E.2	<i>a</i> -Typ-Rotationsübergänge von ⁸¹ BrCNO im Submillimeterwellen-Bereich	391
E.3	Extrapolierte Übergangsfrequenzen von ⁷⁹ BrCNO	392
E.4	Extrapolierte Übergangsfrequenzen von ⁸¹ BrCNO	394
E.5	Extrapolierte Übergangsfrequenzen von ³⁵ ClCNO	397
E.6	Extrapolierte Übergangsfrequenzen von ³⁷ ClCNO	400
F.1	Rotations-Vibrationsübergänge von NCCNO im fernen Infrarot	406
F.2	<i>a</i> -Typ-Rotationsübergänge von NCCNO im Millimeterwellen-Bereich	431
F.3	<i>a</i> -Typ-Rotationsübergänge von ¹⁵ NCCNO im Millimeterwellen-Bereich	444
F.4	<i>a</i> -Typ-Rotationsübergänge von N ¹³ CCNO im Millimeterwellen-Bereich	446
F.5	<i>a</i> -Typ-Rotationsübergänge von NCC ¹⁵ NO im Millimeterwellen-Bereich	448

F.6	α -Typ-Rotationsübergänge von NCCN^{18}O im Millimeterwellen-Bereich	450
F.7	Extrapolierte Übergangswellenzahlen von NCCNO	450
F.8	Extrapolierte Übergangsfrequenzen von NCCNO	454
F.9	Extrapolierte Übergangsfrequenzen von $^{15}\text{NCCNO}$	456
F.10	Extrapolierte Übergangsfrequenzen von N^{13}CCNO	456
F.11	Extrapolierte Übergangsfrequenzen von NCC^{15}NO	457
F.12	Extrapolierte Übergangsfrequenzen von NCCN^{18}O	458
G.1	Rotations-Vibrationsübergänge von OC_3S im mittleren Infrarot	460
G.2	Rotationsübergänge von OC_3S	491

Kapitel 1

EINLEITUNG

Wollte man die vorliegende Arbeit unter ein zusammenfassendes Schlagwort stellen, so müßte dieses sicherlich *Quasilinearität* lauten, denn sämtliche hier dargelegten Untersuchungen haben direkt oder indirekt etwas mit dem Phänomen Quasilinearität zu tun. So sind die Arbeiten an den Halogenfulminaten BrCNO und ClCNO sowie an dem Pseudohalogenfulminat NCCNO maßgeblich dadurch motiviert worden, zu einem tieferen Verständnis der Struktur und Dynamik kovalenter Fulminate zu gelangen, deren Stammolekül, die Knallsäure HCNO, neben dem Kohlenstoffsuboxid OC₃O wohl das derzeit prominenteste Beispiel für ein quasilineares Molekül mit einer Knickschwingung großer Amplitude ist [1]. Und auch wenn für das Heterokumulen OC₃S, einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Dissertation, bereits mit der ersten spektroskopischen Untersuchung vor mehr als 20 Jahren eine regulär lineare Struktur etabliert werden konnte [2], so wurde doch die genannte Untersuchung ursprünglich in der Hoffnung durchgeführt, im OC₃S ein polares Analogon des quasilinearen OC₃O zu finden. Unter einem ähnlichen Vorzeichen stand schließlich auch der hier beschriebene Versuch zur rotationsspektroskopischen Charakterisierung des Heterokumulens OC₅S. Nicht unerwähnt bleiben soll an dieser Stelle ferner, daß nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zum gegenwärtigen Zeitpunkt auch für das vermeintlich regulär lineare OC₃S erste Ansätze zu quasilinearem Verhalten nicht gänzlich ausgeschlossen werden können.

Was aber genau bedeutet nun eigentlich „Quasilinearität“? Jeder Chemiestudent in einem der unteren Semester wird in vollster Überzeugung äußern, daß ein dreiatomiges Molekül entweder gewinkelt sein kann, wie etwa das H₂O-Molekül, oder eben linear, wie beispielsweise das HCN-Molekül. Wo aber bleibt dann noch Raum für etwas auf den ersten Blick so kurios anmutendes wie „Quasilinearität“?

In den beiden nachfolgenden Abschnitten dieses Kapitels soll versucht werden, auf qualitativem Wege ein wenig Licht in diese Problematik zu bringen und damit auch die Motivation der vorliegenden Arbeit etwas zu verdeutlichen. In den beiden anschließenden Kapiteln soll jeweils auszugsweise die Theorie der chemischen Bindung und die Theorie der Molekülspektren behandelt werden. Nach der Beschreibung der verwendeten Spektrometer in den Kapiteln 4 und 5 folgen sechs Kapitel, in denen detailliert die durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen an den Molekülen BrCNO, ClCNO, NCCNO, OC₃S und OC₅S dargestellt werden. In Kapitel 12 werden schließlich einige theoretische Betrachtungen zu den Bindungsverhältnissen in quasilinearen Molekülen angestellt, wobei versucht werden soll, den chemischen Hintergrund der Quasilinearität etwas zu erhellen.

1.1 Qualitative Erläuterung der Quasilinearität

Die jedem Chemiker geläufige Einteilung von Kettenmolekülen in lineare Moleküle und gewinkelte Moleküle beruht letztlich auf der Vorstellung, daß jedes Molekül eine definierte, diskrete Geometrie hat. Dieses aus der makroskopischen Welt und damit aus der klassischen Physik entlehnte Bild verliert jedoch in der mikroskopischen Welt der Atome und Moleküle seine Gültigkeit: Bedingt durch die HEISENBERGSche Unschärferelation lassen sich den einzelnen Atomkernen in einem Molekül keine definierten Abstände mehr zuweisen, vielmehr läßt sich nur noch über die Wahrscheinlichkeit aussagen, mit der ein Molekül in einer bestimmten Anordnung der Kerne angetroffen wird. Für einen gegebenen elektronischen Zustand läßt sich diese Wahrscheinlichkeit gemäß der BORNschen Interpretation unmittelbar auf die Rotations-Vibrations-Wellenfunktion des Moleküls in seinem jeweiligen Rotations-Vibrations-Quantenzustand zurückführen. Letztlich werden die erlaubten Quantenzustände und die zugehörigen Wellenfunktionen bestimmt von den Massen der Kerne und von der Energiehyperfläche des Moleküls, also von der potentiellen Energie als Funktion der Kernabstände.

Nach dem eben Gesagten wäre es auf den ersten Blick naheliegend, eine Klassifizierung von Kettenmolekülen im allgemeinen und von dreiatomigen Molekülen im besonderen anhand der Energiehyperfläche, anhand der Potentialfunktion der Knickschwingung vorzunehmen. Ein lineares Molekül wäre demnach ein Molekül mit einem Potentialminimum in der linearen Konformation, ein gewinkeltes Molekül ein Molekül mit einem Potentialminimum in einer gewinkelten Konformation. Da durch das globale Minimum auf der Energiehyperfläche die sogenannte Gleichgewichts- oder r_e -Struktur vorgegeben wird, kann man äquivalent formulieren, daß lineare Moleküle solche Moleküle mit einer linearen Gleichgewichtsstruktur und gewinkelte Moleküle solche mit einer gewinkelten Gleichgewichtsstruktur sind. Diese scharfe Trennung erweist sich jedoch bei näherem Hinsehen als wenig zweckmäßig: Sowohl in einem typischen „linearen“ Molekül mit einem harmonischen Potentialminimum in der linearen Konformation als auch in einem typischen „gewinkelten“ Molekül mit einem weitgehend harmonischen Potentialminimum in einer gewinkelten Konformation und einem ausgeprägten Potentialmaximum in der linearen Konformation formen die Energieniveaus der einzelnen Quantenzustände jeweils ganz charakteristische Muster, die sich für beide Fälle deutlich voneinander unterscheiden. Geht man nun etwa vom gewinkelten Grenzfall aus und erniedrigt sukzessive die Barriere zur Linearität bis zum linearen Grenzfall, so gehen die Energieniveaus eines gewinkelten Moleküls kontinuierlich in diejenigen eines linearen Moleküls über. Die explizite Korrelation der Energieniveaus kann Abbildung 1.1 entnommen werden. Die ersten quantitativen Untersuchungen zu dieser Problematik wurden 1960 von THORSON und NAKAGAWA angestellt, die den Terminus „quasilinear“ für dreiatomige Moleküle mit einer niedrigen Potentialbarriere zur Linearität einführten [3].

Die oben für dreiatomige Moleküle angestellten Betrachtungen lassen sich unmittelbar auch auf drei benachbarte Atome innerhalb ansonsten linearer mehratomiger Kettenmoleküle übertragen, wenn diesen drei Atomen eine hinreichend lokalisierte Knickschwingung zugeordnet werden kann¹. Von daher wäre es strenggenommen exakter, von einem Molekül mit einer quasilinearen Knickschwingung als von einem quasilinearen Molekül zu sprechen. Anzumerken ist noch, daß quasilineare Knickschwingungen aufgrund des stark anharmonischen Potentialverlaufs ganz allgemein mit einer großen Amplitude erfolgen.

¹Natürlich werden in der gewinkelten Gleichgewichtsstruktur auch die anderen Bindungswinkel etwas von 180° abweichen, wird die zweifache Entartung der anderen Knickschwingungen aufgehoben.

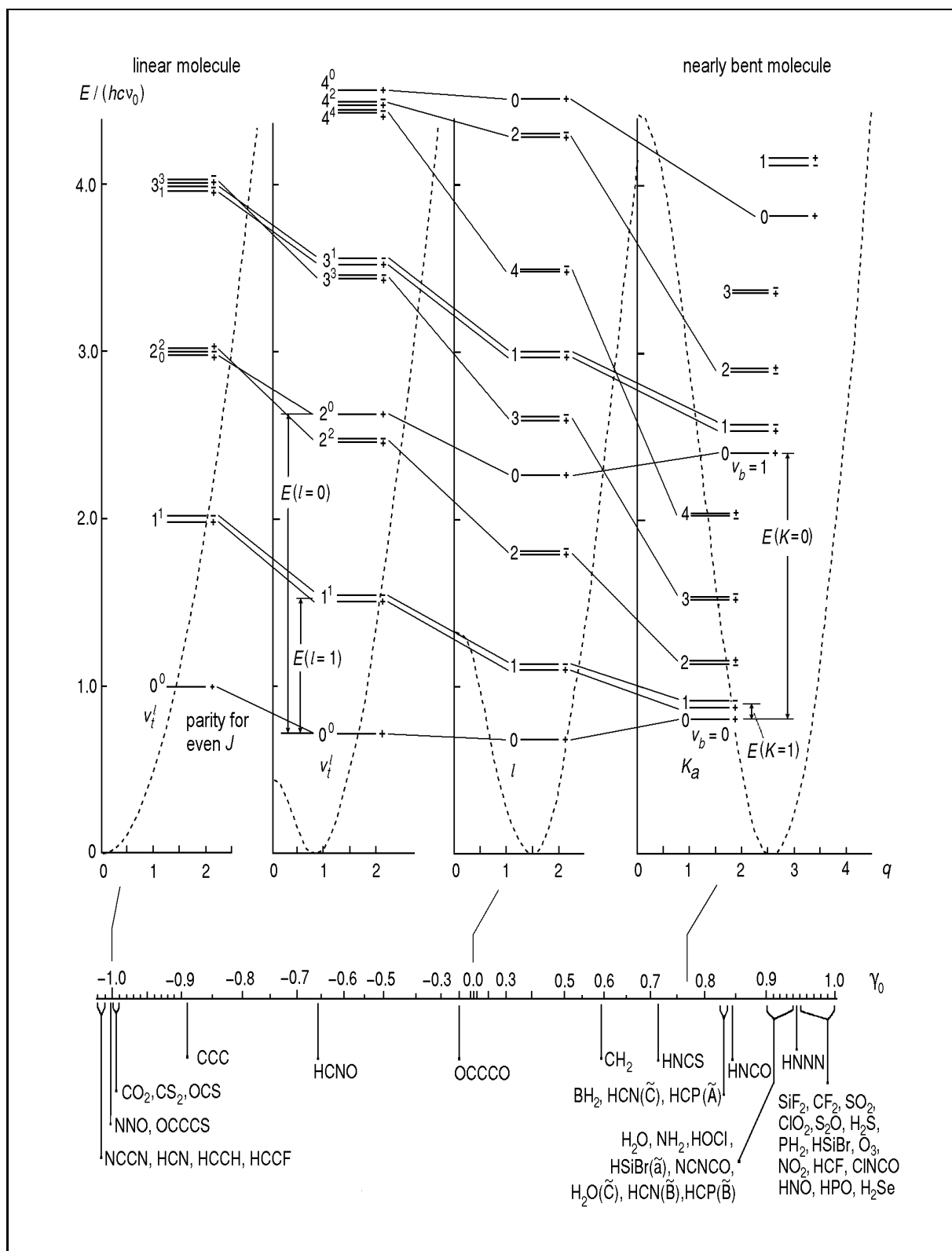


Abbildung 1.1 Korrelation der Energieniveaus der Knickschwingungen eines linearen und eines gewinkelten dreiatomigen Moleküls. Wird die Potentialbarriere zur Linearität sukzessive erhöht, so gehen die Energieniveaus kontinuierlich ineinander über. Zeichnung nach [1].

Bevor in den drei nachfolgenden Abschnitten im Detail auf Energieniveaus und Spektren quasilinearer Moleküle eingegangen wird, erscheinen noch zwei weitere Anmerkungen angebracht.

Betrachtet man etwa ein Knickschwingungspotential, das zwar ein Minimum in der linearen Konformation aufweist, jedoch im Vergleich zu einem harmonischen Potential deutlich abgeflacht ist, so zeigt das Energieniveau-Muster ähnliche Anomalien wie für den Fall einer kleinen Barriere zur Linearität. Hier liegt also die auf den ersten Blick etwas seltsam anmutende Situation eines quasilinearen Moleküls mit einer linearen Gleichgewichtsstruktur vor. Auch ist es nicht ganz korrekt, etwas salopp von *dem* Knickschwingungspotential zu sprechen, da die jeweilige Potentialfunktion immer auch vom Vibrationszustand des Moleküls, genauer gesagt vom Quantenzustand der anderen Normalschwingungen abhängt.

1.1.1 Die Vibrationszustände eines quasilinearen Moleküls

Nach dem Satz von der Erhaltung der Freiheitsgrade der Energie hat jedes dreiatomige Molekül insgesamt $3 \cdot 3 = 9$ Freiheitsgrade. Zieht man die Translation in die drei Raumrichtungen ab, so verbleiben noch $9 - 3 = 6$ nichttranslatorische Freiheitsgrade. Für die nun folgenden Betrachtungen können außerdem die beiden Streck- oder Valenzschwingungen außer acht gelassen werden, womit sich das Problem auf die Knickschwingung und die Rotation reduziert. Von den zugehörigen $6 - 2 = 4$ Freiheitsgraden werden im Rahmen der BORN-OPPENHEIMER-Separation [4] für ein lineares Molekül zwei der zweifach entarteten Knickschwingung und zwei der Rotation zugeordnet, für ein gewinkeltes Molekül hingegen drei der Rotation und einer der Knickschwingung. Beim Übergang von einem linearen zu einem gewinkelten Molekül geht also ein vibratorischer Freiheitsgrad in einen rotatorischen über. Offenkundig verliert die BORN-OPPENHEIMER-Separation von Vibration und Rotation für quasilineare Moleküle ihre Gültigkeit: Ein quasilineares Molekül hat zwei rein rotatorische und einen rein vibratorischen Freiheitsgrad, der verbleibende Freiheitsgrad der Energie hat einen hybridartigen Charakter.

Die zwei rotatorischen Freiheitsgrade eines linearen Moleküls lassen sich der Rotation senkrecht zur Molekülachse, zur z -Achse zuordnen und korrespondieren damit den Drehimpuls-Komponenten L_x und L_y . In einem gewinkelten Molekül sind die Verhältnisse grundsätzlich etwas komplizierter. Im Rahmen der Diskussion der Quasilinearität sind jedoch nur solche gewinkelte Moleküle relevant, die sich durch eine leichte Verschiebung der Atomkerne aus einer linearen Anordnung ableiten lassen. Damit läßt sich die Achse mit dem kleinsten Trägheitsmoment, die a -Achse, als eine Art pseudo-Molekülachse auffassen, und von den drei rotatorischen Freiheitsgraden lassen sich wieder zwei der Rotation senkrecht zur pseudo-Molekülachse zuordnen und einer der Rotation um die pseudo-Molekülachse. Mithin lassen sich auch die zwei rein rotatorischen Freiheitsgrade eines quasilinearen Moleküls von der weiteren Betrachtung abtrennen, und das Problem reduziert sich auf den Übergang der zweifach entarteten Knickschwingung eines linearen Moleküls in die Knickschwingung und die Rotation um die pseudo-Molekülachse eines gewinkelten Moleküls.

Für die weitere Diskussion ist nun wesentlich, daß auch in einem linearen Molekül ein Drehimpuls in der Molekülachse induziert werden kann. Klassisch kann man diesen Drehimpuls so deuten, daß die Überlagerung der beiden orthogonal zueinander erfolgenden Knickschwingungen im allgemeinen zu einer elliptischen Bewegung der Atomkerne um die Molekülachse führen wird. Bei einer Phasenverschiebung von 90° oder 270° resultiert eine kreisförmige Bewegung, wohingegen sich bei einer Phasenverschiebung von 0° oder 180° eine lineare Bewegung ergibt. Zur Verdeutlichung mag Abbildung 1.2 dienen.

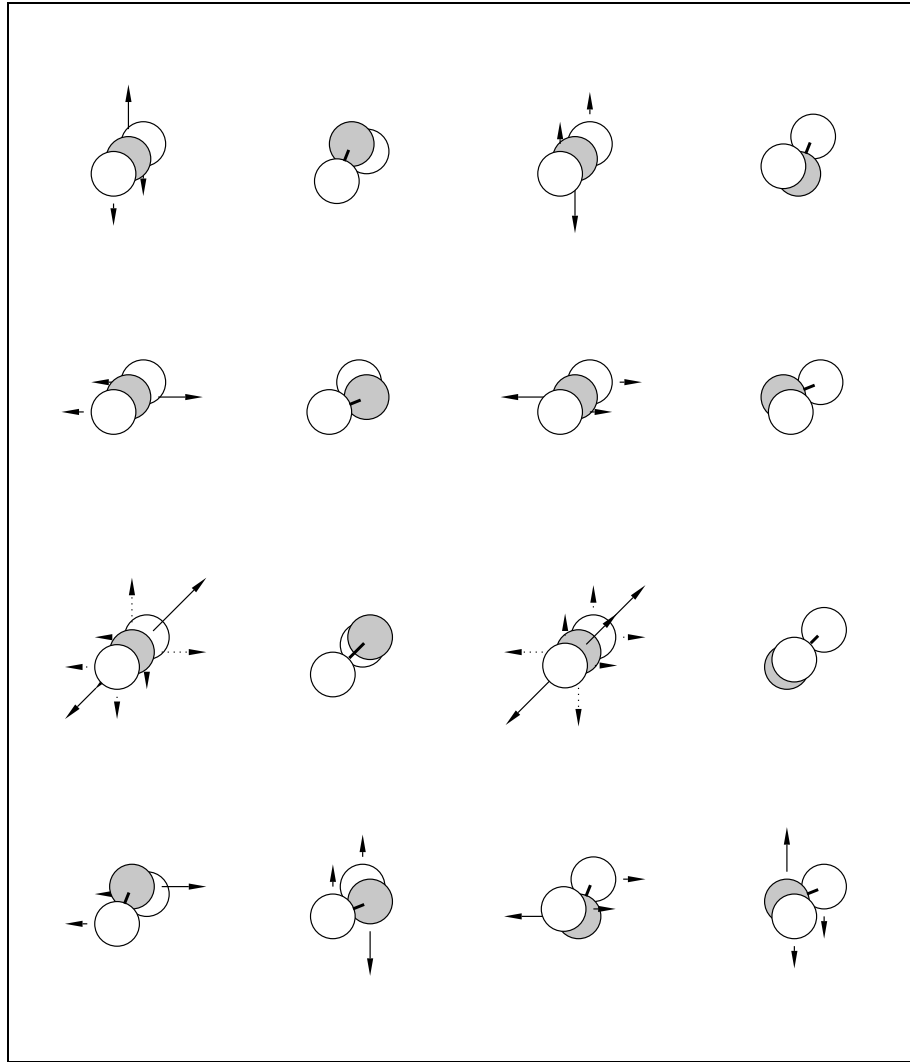


Abbildung 1.2 Klassisches Bild des schwingungsinduzierten Drehimpulses. Je nach Phasenverschiebung der beiden oben gezeigten Knickschwingungen resultiert eine lineare bis kreisförmige Bewegung.

Die quantenmechanische Behandlung ergibt für den schwingungsinduzierten Drehimpuls L_z :

$$L_z = l\hbar, \quad (1.1)$$

wobei die erlaubten Werte der Quantenzahl l durch die Vibrationsquantenzahl v_2 der Knickschwingung vorgegeben sind:

$$l \in \{v_2, v_2 - 2, \dots, 1 \vee 0\}. \quad (1.2)$$

Der schwingungsinduzierte Drehimpuls hat einen kleinen Einfluß auf die Vibrationsenergie E_{vib} ; im Rahmen einer Störungsrechnung zweiter Ordnung erhält man [5]:

$$E_{\text{vib}} = \sum_{s=1}^3 \omega_s \left(v_s + \frac{g_s}{2} \right) + \sum_{s=1}^3 \sum_{s'=1}^3 \chi_{ss'} \left(v_s + \frac{g_s}{2} \right) \left(v_{s'} + \frac{g_{s'}}{2} \right) + \chi_l l^2. \quad (1.3)$$

Für die Knickschwingung ist der Entartungsgrad g_s gleich zwei, für die beiden Streckschwingungen gleich eins.

In einem leicht gewinkelten Molekül, das quantenmechanisch als fast-prolater Kreisel zu beschreiben ist, kann man vereinfachend für die Komponente L_a des Drehimpulses in Richtung der a -Achse schreiben:

$$L_a \approx k_a \hbar, \quad (1.4)$$

wobei der Wert der Quantenzahl k_a denjenigen der Rotationsquantenzahl J nicht überschreiten kann. Unter Verwendung der Rotationskonstanten A für die Rotation um die a -Achse, B für die Rotation um die b -Achse und C für die Rotation um die c -Achse, die Hauptträgheitsachsen des Moleküls, erhält man für den Beitrag E_a dieses Drehimpulses zur Gesamtenergie näherungsweise:

$$E_a \approx h \left[A - \frac{1}{2} (B + C) \right] k_a^2, \quad (1.5)$$

und mit der Beziehung

$$A \gg B \approx C \quad (1.6)$$

vereinfacht sich diese Gleichung weiter zu:

$$E_a \approx h A k_a^2. \quad (1.7)$$

Offenbar besteht eine sehr enge Beziehung zwischen der Quantenzahl l eines linearen Moleküls und der Quantenzahl k_a eines leicht gewinkelten Moleküls.

Eine quantitative Analyse der Korrelation zwischen den Energieniveaus eines linearen Moleküls und denjenigen eines gewinkelten Moleküls im Modell eines zweidimensionalen isotropen Oszillators führt zu dem in Abbildung 1.1 gezeigten Bild. Wie man leicht sieht, bleiben die Drehimpulsquantenzahlen l bzw. k_a beim Übergang zwischen einem linearen und einem leicht gewinkelten Molekül erhalten, wohingegen sich die Zuordnung der Niveaus zu den Vibrationsquantenzahlen v_t eines linearen Moleküls und v_b eines gewinkelten Moleküls deutlich unterscheidet. Als quantitative Beziehung zwischen beiden Nomenklaturen findet man:

$$\begin{aligned} k_a &= l \\ v_b &= \frac{v_t - l}{2} \\ v_t &= 2v_b + k_a. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Derjenige Übergang, den man in der Sprache eines linearen Moleküls als Fundamentalübergang der Knickschwingung bezeichnen würde, wäre in der Sprache eines gewinkelten Moleküls als der erste b -Typ-Rotationsübergang im Schwingungsgrundzustand anzusprechen. Wie oben angedeutet, lassen sich diese Betrachtungen auch auf individuelle Knickschwingungen mehratomiger Moleküle übertragen.

Zur Quantifizierung von Quasilinearität wurde 1975 von YAMADA und M. WINNEWISSER der Parameter γ eingeführt als Quotient aus der Energie E_1 des tiefsten Zustandes mit $k_a = 1$ bzw. $l = 1$ durch die Energie E_0^* des tiefsten angeregten Zustandes mit $k_a = 0$ bzw. $l = 0$ [6]:

$$\gamma = \frac{E_1}{E_0^*}. \quad (1.9)$$

Für regulär lineare Moleküle erhält man $\gamma = \frac{1}{2}$, und für regulär gewinkelte Moleküle ergibt sich $\gamma \approx 0$. Auf dieser Basis definierten die Autoren einen Quasilinearitätsparameter γ_0 nach

$$\gamma_0 = 1 - 4\gamma = 1 - 4 \frac{E_1}{E_0^*}, \quad (1.10)$$

der zwischen -1 für regulär lineare Moleküle und $+1$ für regulär gewinkelte Moleküle schwankt. Die Einordnung einiger Moleküle in diese Skala kann ebenfalls Abbildung 1.1 entnommen werden.

1.1.2 Die Rotationszustände eines quasilinearen Moleküls

An dieser Stelle erscheint es nun angebracht, etwas näher auf die beiden rein rotatorischen Freiheitsgrade eines quasilinearen Moleküls einzugehen. Wie oben dargelegt, lassen sich diese in einem linearen Molekül der Rotation senkrecht zur Molekülachse zuordnen, in einem leicht gewinkelten Molekül der Rotation senkrecht zur pseudo-Molekülachse, und in beiden Fällen können die Frequenzen ν der zugehörigen Rotationsübergänge als rasch konvergierende Potenzreihe der unteren Rotationsquantenzahl J beschrieben werden:

$$\begin{aligned} \nu &= [B_{\text{ps}}(J+1)(J+2) - D_{\text{ps}}(J+1)^2(J+2)^2 + H_{\text{ps}}(J+1)^3(J+2)^3 + \dots] \\ &\quad - [B_{\text{ps}}J(J+1) - D_{\text{ps}}J^2(J+1)^2 + H_{\text{ps}}J^3(J+1)^3 + \dots] \\ &= 2B_{\text{ps}}(J+1) - 4D_{\text{ps}}(J+1)^3 + 6H_{\text{ps}}[(J+1)^5 + \frac{1}{3}(J+1)^3] + \dots \end{aligned} \quad (1.11)$$

Auf den ersten Blick wären somit keine prinzipiellen Unterschiede zwischen dem reinen Rotationspektrum eines linearen Moleküls und dem a -Typ-Rotationspektrum eines leicht gewinkelten Moleküls zu erwarten. Diese Annahme ist jedoch nur richtig für den Vergleich von Übergängen im $(v_t = 0, l = 0)$ -Subzustand mit Übergängen im $(v_b = 0, k_a = 0)$ -Subzustand. Bedingt durch die Abhängigkeit der Reihenentwicklungskonstanten von den Quantenzahlen v_t und l bzw. v_b und k_a zeigen sich sowohl im Spektrum eines linearen Moleküls als auch im Spektrum eines gewinkelten Moleküls charakteristische Satellitenstrukturen, die erheblich voneinander abweichen. Schematische Darstellungen der Satellitenstrukturen für den Übergang $J = 6 \leftarrow 5$ im „fast regulär“ linearen NCCNO-Molekül und im „fast regulär“ gewinkelten NCNCO-Molekül finden sich in Abbildung 1.3. Die Aufspaltung zwischen den Rotationsübergängen mit $l = 1$ bzw. $k_a = 1$ soll später in Kapitel 3 besprochen werden. Offensichtlich muß man aber für ein quasilineares Molekül eine Satellitenstruktur erwarten, die sich deutlich von den festgefügt Mustern der regulären Grenzfälle unterscheidet.

Anzumerken ist noch, daß Satellitenstrukturen in den folgenden Kapiteln zumeist in Form von FORTRAT-Diagrammen dargestellt werden. In diesen Diagrammen werden für jeden Rotationsübergang, für jede untere Rotationsquantenzahl J nach

$$\nu_{\text{red}} \equiv \frac{\nu}{2(J+1)} = B_{\text{ps}} - 2D_{\text{ps}}(J+1)^2 + 3H_{\text{ps}}[(J+1)^4 + \frac{1}{3}(J+1)^2] + \dots \quad (1.12)$$

definierte *reduzierte Übergangsfrequenzen* ν_{red} eingetragen, die sich aus der spektroskopischen Rotationskonstante B_{ps} und einem Zentrifugalverzerrungsbeitrag zusammensetzen.

1.1.3 Disiloxan und Kohlenstoffsuboxid, zwei extrem quasilineare Moleküle

Als erstes Beispiel für ein quasilineares Molekül soll an dieser Stelle Disiloxan $\text{H}_3\text{Si} - \text{O} - \text{SiH}_3$ betrachtet werden, da der Begriff der Quasilinearität erstmals in Zusammenhang mit der Untersuchung dieses Moleküls geprägt worden ist [3]. Es mag auf den ersten Blick etwas verwunderlich erscheinen, Disiloxan als ein quasilineares Molekül zu bezeichnen, handelt es sich doch bei diesem

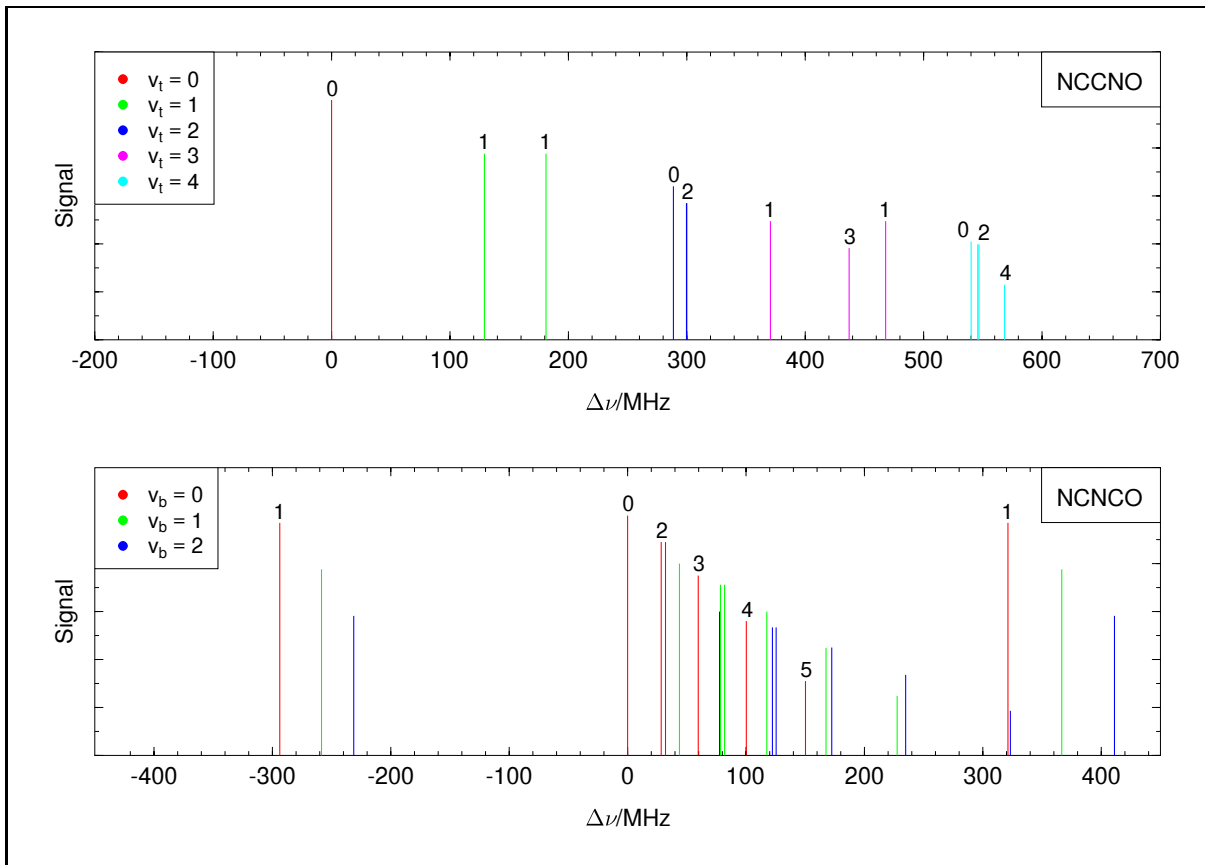


Abbildung 1.3 Satellitenstrukturen von NCCNO und NCNCO für den Übergang $J = 6 \leftarrow 5$. Die Quantenzahlen v_t bzw. v_b der jeweils niedrigstliegenden Knickschwingung sind farblich gekennzeichnet, die Quantenzahlen l bzw. k_a durch die Ziffern oberhalb der Satelliten. Die Daten für NCNCO wurden entnommen aus [7], die Daten für NCCNO mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit berechnet.

Molekül ganz offensichtlich nicht um ein Kettenmolekül. Dessen ungeachtet verfügt Disiloxan jedoch über eine quasilineare SiOSi-Knickschwingung, die die Beschreibung als quasilineares Molekül *cum grano salis* als gerechtfertigt erscheinen läßt.

Erste spektroskopische Untersuchungen des Disiloxans wurden 1955/56 von EMELÉUS, MAC-DIARMID und MADDOCK sowie von LORD, ROBINSON und SCHUMB veröffentlicht [8,9]. Die von EMELÉUS *et al.* im Infrarot-Bereich gemessenen Banden ließen offenbar als Folge einer sehr hohen Liniendichte trotz entsprechender instrumenteller Auflösung keinerlei Strukturen erkennen, was von den Autoren als Indiz für eine gewinkelte SiOSi-Gruppe gewertet wurde. Demhingegen zeigte der Vergleich des Infrarot- und des Ramanspektrums durch LORD *et al.* das Vorhandensein eines Symmetriezentrums an, was zwingend eine lineare SiOSi-Gruppe voraussetzt. Diese offenbar widersprüchlichen Resultate stimulierten die bereits mehrfach angesprochene klassische Arbeit von THORSON und NAKAGAWA [3].

Parallel zu der genannten theoretischen Untersuchung nahmen ARONSON, LORD und ROBINSON ein niedrigaufgelöstes Spektrum von gasförmigem Disiloxan im fernen Infrarot auf, wobei sie einige stark absorbierende Banden unterhalb von 120 cm^{-1} fanden, die einer quasilinearen SiOSi-Knickschwingung zugeordnet wurden [10]. Faßt man Disiloxan formal als fast-prolaten Kreisel auf, so läßt sich nach ARONSON *et al.* aus dem Abstand der Banden ein SiOSi-Winkel von 148° ableiten. In einer ergänzenden Arbeit vom darauffolgenden Jahr konnte allerdings nur

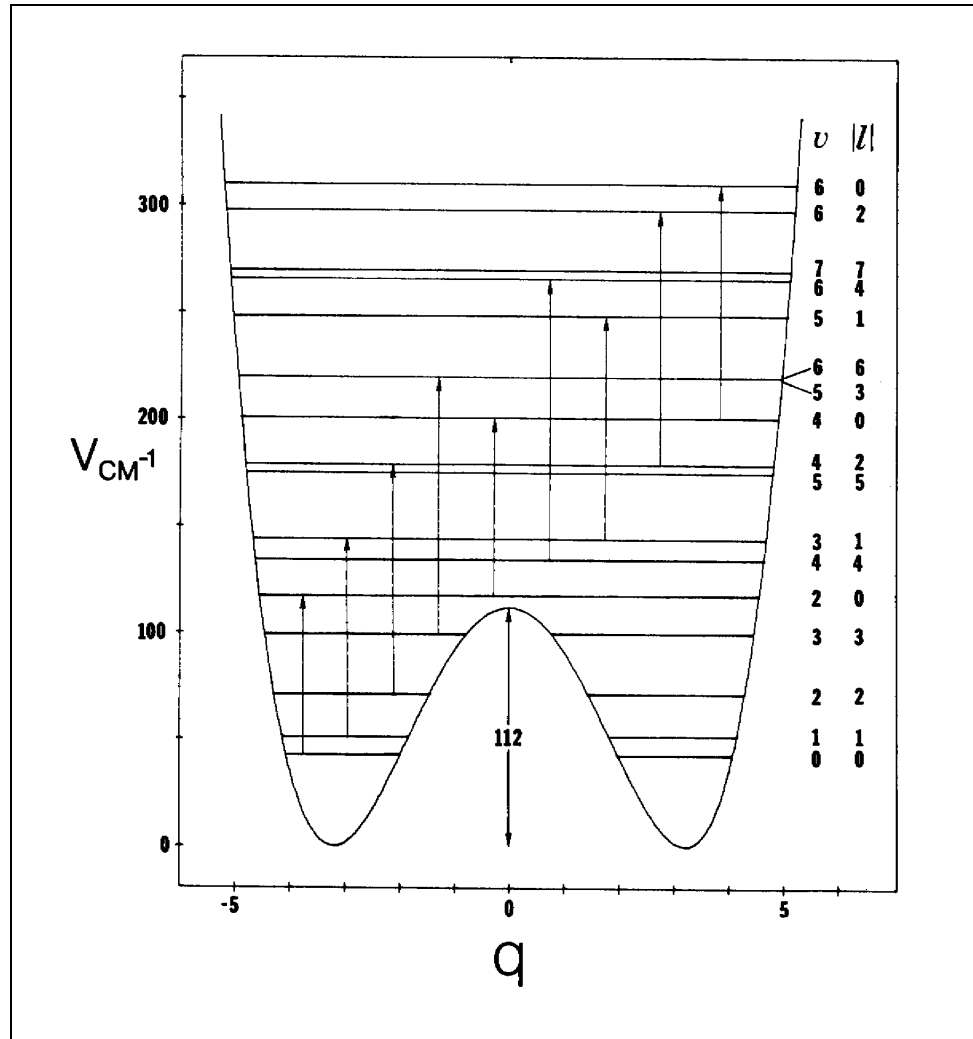


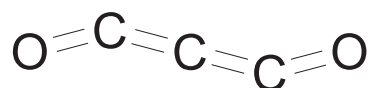
Abbildung 1.4 Potentialfunktion der SiOSi-Knickschwingung von Disiloxan. Die eingezeichneten Energieniveaus sind in der Nomenklatur eines linearen Moleküls indiziert. Sowohl die Potentialfunktion als auch die Energieniveaus der SiOSi-Knickschwingung von Disiloxan- d_6 sind nahezu identisch und daher nicht separat abgebildet. Entnommen aus [12].

noch eine breite Absorption um 68 cm^{-1} ohne die zuvor beschriebenen diskreten Banden erhalten werden, womit die vermeintliche Bandenstruktur der Überlagerung verschiedener Artefakte zugeschrieben werden mußte [11].

Ein entscheidender Schritt vorwärts gelang erst 1976, als DURIG, FLANAGAN und KALASINSKY im Ramanspektrum von Disiloxan und Disiloxan- d_6 eine Reihe von Vibrationsübergängen der quasilinearen SiOSi-Knickschwingung zwischen 70 und 140 cm^{-1} zuordnen konnten [12]. In der Nomenklatur eines linearen Moleküls handelte es sich bei diesen Übergängen um den ersten Oberton sowie eine Reihe heißer Obertöne einer zweifach entarteten Knickschwingung, in der Nomenklatur eines gewinkelten Moleküls um den Fundamentalübergang und die ersten beiden heißen Übergänge einer nicht entarteten Knickschwingung. Eine quantitative Analyse im einfachen Modell eines zweidimensionalen isotropen Oszillators erbrachte Barrieren zur Linearität von $112(4)\text{ cm}^{-1}$ für Disiloxan und von $95(4)\text{ cm}^{-1}$ für Disiloxan- d_6 . Nähere Einzelheiten können Abbildung 1.4 entnommen werden. Eine aufwendigere Analyse der experimentellen Daten durch KOPUT und WIERZBICKI resultierte in effektiven Barrieren zur Linearität von $103.9(2.6)\text{ cm}^{-1}$ und $95.9(3.4)\text{ cm}^{-1}$ [13]. Die bisher beste *ab initio*-Berechnung, 1995 von KOPUT veröffentlicht,

sagt auf CCSD(T)/cc-pV T_Q Z -Niveau für den Gleichgewichtszustand eine Barriere zur Linearität von 133 cm^{-1} voraus [14].

Verglichen mit Disiloxan ist das Spektrum des Kohlenstoffsuboxids OC_3O sehr viel ausführlicher untersucht und auch erheblich kontroverser diskutiert worden. Nachdem die ersten spektroskopischen Untersuchungen in den dreißiger Jahren übereinstimmend eine lineare Struktur zum Ergebnis hatten [15, 16], tauchten zu Beginn der fünfziger Jahre erstmals Zweifel an dieser Auffassung auf. Nahezu gleichzeitig untersuchten RIX sowie LONG, MURFIN und WILLIAMS Infrarot- und Ramanspektrum von OC_3O , kamen jedoch zu unterschiedlichen Resultaten: LONG *et al.* sahen in ihren Spektren eine Bestätigung der linearen Struktur von OC_3O [17], wohingegen RIX sein etwas höher aufgelöstes Infrarotspektrum aufgrund falscher Bandenkonturen nicht mehr mit einem linearen Molekül in Einklang bringen konnte [18]. Da seine Spektren scheinbar aber keine Zweifel am Vorhandensein eines Symmetriezentrums zuließen, postulierte er für OC_3O eine zickzackförmige Struktur mit C_{2h} -Symmetrie:



Etwa zehn Jahre danach versuchten MILLER und FATELEY, die niedrigstliegende Knickschwingung von OC_3O , die CCC-Knickschwingung ν_7 , im Infrarotspektrum zwischen 70 und 400 cm^{-1} zu identifizieren, hatten aber weder bei der Untersuchung von dichten OC_3O -Dämpfen noch bei der Untersuchung von festem OC_3O Erfolg [19]. Daraufhin untersuchten die Autoren erneut das Spektrum von gasförmigen OC_3O im mittleren Infrarot zwischen 400 und 4000 cm^{-1} mit der besten bis dahin realisierten Auflösung, etwa 0.5 bis 1.0 cm^{-1} . Die außerordentliche Komplexität des erhaltenen Spektrums wurde von MILLER und FATELEY zunächst dahingehend interpretiert, daß es sich beim OC_3O nicht um ein lineares Molekül handeln könne [19]. Als jedoch kurz vor der Veröffentlichung der Resultate die erste Arbeit über das hochaufgelöste Infrarotspektrum von OC_3O publiziert wurde, in der LAFFERTY, MAKI und PLYLER über die Analyse zweier rotationsaufgelöster Banden um 3200 cm^{-1} berichteten und scheinbar eindeutig eine lineare Struktur beweisen konnten [20], korrigierten MILLER und FATELEY ihre Meinung dahingehend, daß in gasförmigem OC_3O ein Gleichgewicht zwischen einer linearen und einer gewinkelten Form vorliegen könnte, möglicherweise hervorgerufen durch ein kleines, lokales Energiemaximum in der linearen Konformation [19]. Paradoxerweise waren MILLER und FATELEY damit, offenbar in Unkenntnis der Arbeit von THORSON und NAKAGAWA [3], ausgehend von einer falschen Modellvorstellung zu einem richtigen Ergebnis gelangt, einem stark anharmonischen CCC-Knickschwingungspotential mit einer kleinen Barriere zur Linearität. Es entbehrt nicht einer gewissen Ironie, daß die erste im Ansatz korrekte Analyse des CCC-Knickschwingungspotentials mit dem von THORSON und NAKAGAWA ausgearbeiteten Formalismus durch REDINGTON zu einem heute erwiesenermaßen falschen Ergebnis, einer relativ flachen Potentialfunktion mit einem *Minimum* in der linearen Konformation führte [21], da REDINGTON fälschlicherweise von 63 cm^{-1} für die Wellenzahl des Fundamentalübergangs der CCC-Knickschwingung ausging, einem Wert, der kurz zuvor von MILLER, LEMMON und WITKOWSKI publiziert worden war [22].

Nach einiger weiterer Verwirrung [23] gelangten CARREIRA *et al.* 1973 zu einem im wesentlichen korrekten Bild des CCC-Knickschwingungspotentials von OC_3O , nachdem sie das Bandensystem der CCC-Knickschwingung mit einer höheren Auflösung von 0.3 cm^{-1} erneut untersucht hatten und individuelle Bandenköpfe, individuelle Vibrationsübergänge zuordnen konnten [24].

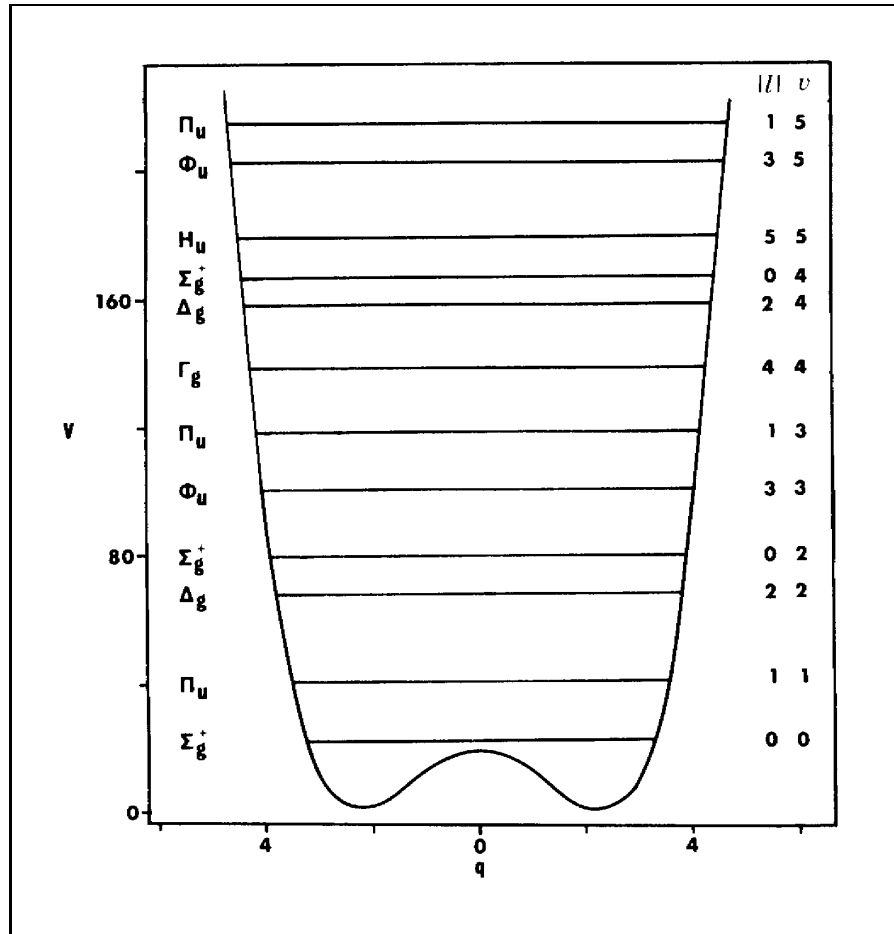


Abbildung 1.5 Potentialfunktion der CCC-Knickschwingung von OC_3O . Die eingezeichneten Energieniveaus sind wieder in der Nomenklatur eines linearen Moleküls indiziert; zusätzlich sind jeweils auch die zugehörigen Symmetrien angegeben. Entnommen aus [24].

Die letztlich resultierende Potentialfunktion ist zusammen mit den zugehörigen Energieniveaus in Abbildung 1.5 dargestellt. Die von CARREIRA *et al.* errechnete Barriere zur Linearität liegt mit $14\ (2)\ \text{cm}^{-1}$ nur rund $6\ \text{cm}^{-1}$ unter dem für den Schwingungsgrundzustand errechneten Termwert von $19.7\ \text{cm}^{-1}$. Nachdem durch die Messung und Analyse verschiedener Fundamental- und heißer Banden im mittleren Infrarot präzise Rotationskonstanten für OC_3O im Schwingungsgrundzustand, in angeregten Zuständen der quasilinearen CCC-Knickschwingung und in einer Reihe von Kombinationszuständen zur Verfügung standen [25,26], und nachdem aus einer erneuten Analyse der Daten von CARREIRA *et al.* durch DUCKETT, MILLS und ROBIETTE auch das Vibrationstermschema der tiefliegenden CCC-Knickschwingung genauer bekannt war [27], konnten WEBER und FORD 1976 auf der Basis des Hamilton-Operators nach HOUGEN, BUNKER und JOHNS [28] eine zuverlässigere effektive Potentialfunktion für die quasilineare CCC-Knickschwingung bestimmen [29], die in Abbildung 1.6 wiedergegeben ist. Die Barriere zur Linearität beträgt gemäß dieser Analyse $30.56\ \text{cm}^{-1}$ und liegt etwas oberhalb des Schwingungsgrundzustandes. In Abbildung 1.6 gezeigt sind ferner zwei weitere effektive Potentialfunktionen, die sich ergeben, wenn die niedrigstliegende Streckschwingung ν_4 angeregt ist bzw. wenn die Streckschwingungen ν_2 und ν_3 simultan angeregt sind. Insbesondere Streckschwingungen können also offenbar einen nicht unerheblichen Einfluß auf die effektive Potentialfunktion haben.

In den folgenden Jahren ermöglichten weitere infrarotspektroskopische Untersuchungen [30–35]

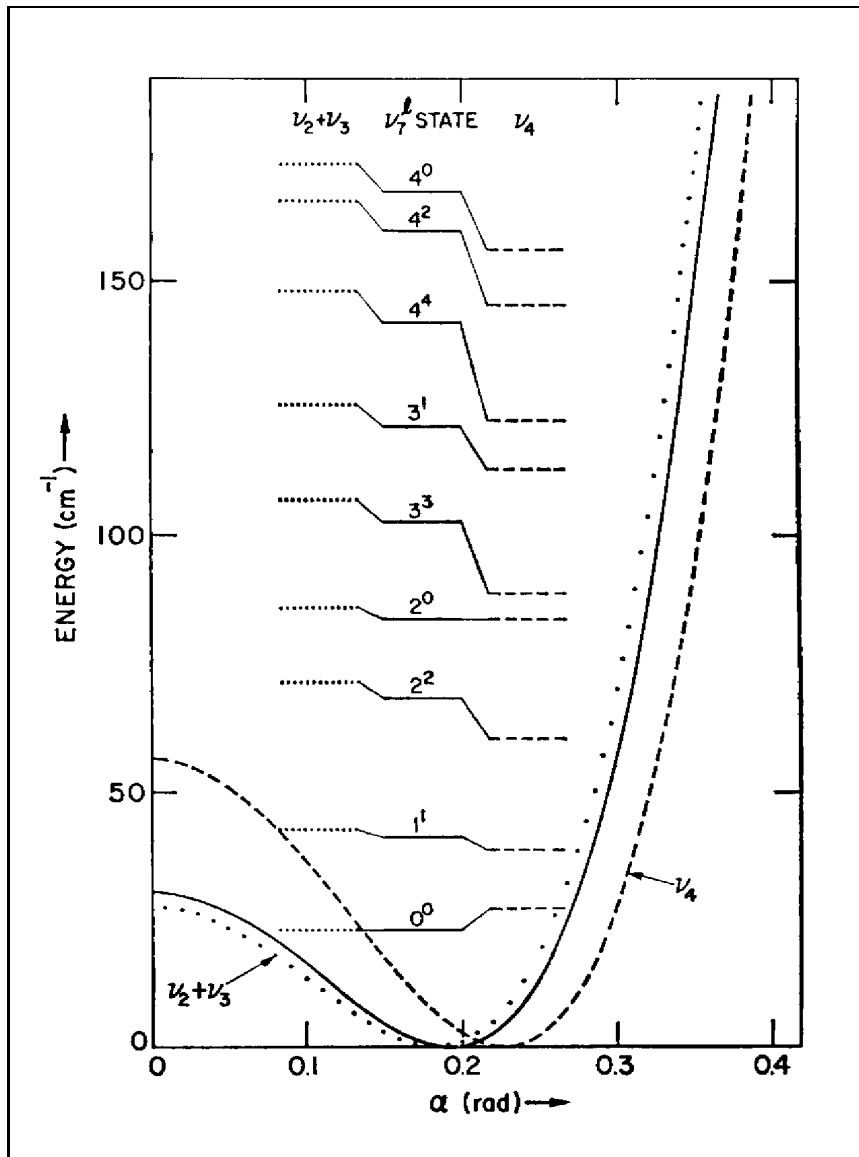


Abbildung 1.6 Verbesserte Potentialfunktion der CCC-Knickschwingung von OC_3O . Zusätzlich zur effektiven Potentialfunktion im Grundzustand der Normalschwingungen ν_1 bis ν_6 sind auch effektive Potentialfunktionen für zwei angeregte Zustände gezeigt. Entnommen aus [29].

die Bestimmung von immer genaueren effektiven Potentialfunktionen der quasilinearen Knickschwingung ν_7 für den Grundzustand und diverse angeregte Zustände der Normalschwingungen ν_1 bis ν_6 [36–39,35]. In bezug auf die effektive Potentialfunktion für den Grundzustand ergaben sich jedoch keine wesentlichen Änderungen mehr.

Anzumerken ist noch, daß unter Verwendung eines Rückwärtswellenoszillators (engl. *Backward Wave Oscillator*, BWO) und eines akustischen Detektors 1978 von BURENIN *et al.* ein rotationsaufgelöstes Spektrum des Fundamentalübergangs der niedrigliegenden CCC-Knickschwingung aufgezeichnet werden konnte, was nunmehr eine sehr präzise Bestimmung des Bandenursprungs zu $18.179\,4942\,(11)\,\text{cm}^{-1}$ oder $545\,007.524\,(32)\,\text{MHz}$ ermöglichte [40]. Mit dem gleichen Aufbau konnten in der Folgezeit auch weitere Vibrationsübergänge im ν_7 -Bandensystem erstmals rotationsaufgelöst gemessen werden [41]. Komplettiert wurden diese Messungen 1991 durch VANDER AUWERA, JOHNS und POLYANSKY, die als erste ein rotationsaufgelöstes Spektrum von OC_3O

im fernen Infrarot bis 130 cm^{-1} erhalten konnten [42].

1.2 Themenstellung und Motivation

Die ursprüngliche Themenstellung der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung von Heterokumulenen mittels hochauflösender Spektroskopie, insbesondere die rotationsspektroskopische Charakterisierung des 5-Thioxo-1,2,3,4-pentatetraen-1-on OC_5S . Bedingt durch die Zusammenarbeit mit Woody Gillies² und Jennifer Gillies³, die im Rahmen des DAAD-Austauschprogramms von Januar bis Juli 1997 am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität tätig waren, verlagerte sich das Schwergewicht jedoch weg von den Heterokumulenen hin zu kovalenten Fulminaten des Typs XCNO .

1.2.1 Die Heterokumulene OC_3S und OC_5S

Wie bereits eingangs erwähnt, wurde die erstmalige Synthese von 3-Thioxo-1,2-propadien-1-on OC_3S durch M. WINNEWISSE und CHRISTIANSEN im Jahre 1975 nicht zuletzt dadurch motiviert, im OC_3S möglicherweise ein polares und damit der Mikrowellenspektroskopie zugängliches Analogon des quasilinearen Kohlenstoffsuboxids OC_3O zu finden [2]. Es zeigte sich jedoch sehr schnell, daß die potentiell quasilineare CCC-Knickschwingung im OC_3S einen erstaunlich harmonischen Charakter hat und darin sehr viel eher derjenigen im SC_3S als derjenigen im OC_3O vergleichbar ist. Für die harmonische Wellenzahl der CCC-Knickschwingung ν_7 schätzten M. WINNEWISSE und CHRISTIANSEN aus relativen Intensitätsmessungen und aus der Analyse der l -Typ-Verdopplungskonstante q_7 einen Wert von etwa 80 cm^{-1} ab [2], was dem knapp zehn Jahre zuvor von SMITH und LEROI für SC_3S publizierten Wert von 94 cm^{-1} [43] recht nahe kommt. Das sollte jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß die Kraftkonstante der tiefliegenden Knickschwingung im OC_3S nach einer Analyse von NICOLAISEN und CHRISTIANSEN weniger als die Hälfte von derjenigen im SC_3S beträgt [44].

Die Synthese und Charakterisierung von 3-Thioxopropadien-1-on OC_3S durch M. WINNEWISSE und CHRISTIANSEN bildete den Auftakt zu einer Reihe von spektroskopischen Arbeiten an höheren Kohlenstoffoxidsulfiden des Typs OC_nS mit $n \geq 2$. In den Jahren 1989/90 gelang der Arbeitsgruppe um SCHWARZ in Berlin der indirekte Nachweis von 2-Thioxoethen-1-on OC_2S , 4-Thioxobutatrien-1-on OC_4S und 5-Thioxopentatetraen-1-on OC_5S in der Gasphase mittels Neutralisations-Reionisations-Massenspektroskopie [45, 46]. Kurz darauf konnten OC_4S und OC_5S von der Arbeitsgruppe um MAIER in Gießen in Argon-Matrices isoliert und durch niedrigauflösende Infrarot- und Ultraviolett-spektroskopie charakterisiert werden [47, 48]. Der matrixspektroskopische Nachweis von OC_2S gelang hingegen erst 1997 durch Cokondensation von CO und CS in einer Argon-Matrix und anschließendes Belichten mit der Wellenlänge 254 nm [49].

Weder für OC_2S noch für OC_4S oder OC_5S konnten jedoch rotationsaufgelöste Spektren aufgezeichnet werden, so daß für keines dieser Moleküle aus experimenteller Sicht konkrete Aussagen über Struktur und Dynamik möglich waren. Auch standen keinerlei gesicherte Informationen über die tiefliegenden Knickschwingungen zur Verfügung, da die Infrarotspektren in den Arbeiten von MAIER *et al.* jeweils nur hinab bis 400 cm^{-1} aufgezeichnet wurden. Insbesondere die

²Charles W. Gillies, Department of Chemistry, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy NY 12180, U.S.A.

³Jennifer Z. Gillies, Department of Chemistry, Siena College, Loudonville NY 12211, U.S.A.

Kenntnis dieser Schwingungen wäre jedoch zum Verständnis der inneren Dynamik der einzelnen Moleküle von großer Wichtigkeit. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte nun versucht werden, zunächst für das 5-Thioxopentatetraen-1-on OC_5S ein Rotationsspektrum aufzunehmen. Der Grund, daß diesem Molekül gegenüber OC_2S und OC_4S der Vorzug gegeben wurde, hatte rein pragmatische Gründe: Die einzige realisierbare Möglichkeit, diese potentiell recht instabilen Moleküle mit einem Millimeterwellenspektrometer zu untersuchen, bestand in einer Gasphasenpyrolyse im Flußsystem. Nach den oben zitierten Arbeiten sind lediglich OC_4S und OC_5S durch Gasphasenpyrolyse zugänglich, und hierbei ist nach SCHROT für OC_5S wiederum eine deutlich höhere Ausbeute zu erwarten als für OC_4S [50]. Dessen ungeachtet soll jedoch nicht verschwiegen werden, daß OC_4S aus bindungstheoretischer Sicht sicherlich das interessantere der beiden Moleküle ist: 5-Thioxopentatetraen-1-on OC_5S sollte in jedem Fall einen singulett-Grundzustand haben, wohingegen für 4-Thioxobutatrien-1-on OC_4S ein triplett-Grundzustand nicht völlig ausgeschlossen werden kann. Erste 1991 von JANOSCHEK durchgeführte quantenchemische Berechnungen favorisierten einen singulett-Grundzustand mit einer leicht gewinkelten Gleichgewichtsgeometrie [48], wohingegen neuere Berechnungen von LEE und LEE auf der Basis der Dichtefunktionaltheorie in einem linearen triplett-Grundzustand resultierten [51]. Das Rotationsspektrum würde hier eine eindeutige experimentelle Klärung erlauben.

Im Gegensatz zu 5-Thioxopentatetraen-1-on OC_5S und 4-Thioxobutatrien-1-on OC_4S sind rotationsaufgelöste Spektren des 3-Thioxopropadien-1-ons OC_3S seit der ersten Arbeit von M. WINNEWISSE und CHRISTIANSEN sehr ausführlich untersucht und analysiert worden. Bis etwa Ende der achtziger Jahre beschränkten sich diese Untersuchungen auf das reine Rotationsspektrum [52–55], danach ermöglichte eine von BOCK, DAMMEL und JACULI ausgearbeitete, erheblich effektivere Synthesemethode [56] auch die Untersuchung des rotationsaufgelösten Vibrationsspektrums [57–59], so daß die innere Dynamik des OC_3S zu Beginn der vorliegenden Arbeit bereits sehr gut verstanden war. Allerdings war es noch nicht gelungen, den sehr intensitätsschwachen Fundamentalübergang der Knickschwingung ν_6 mittels hochauflösender Infrarotspektroskopie zu charakterisieren und damit einen präzisen Termwert für den ersten angeregten Zustand dieser Schwingung anzugeben. Eine weitere Lücke bestand bei den Kombinationszuständen, namentlich solchen Zuständen, in denen neben der niedrigliegenden Knickschwingung ν_7 noch eine weitere Schwingung angeregt ist. Wenngleich der Kombinationszustand $(v_2 = 1, v_7 = 1)$ bereits in der Dissertation von HOLLAND beschrieben wurde [58, 60], so konnten die aus moleküldynamischer Sicht nicht uninteressanten Kombinationszustände $(v_5 = 1, v_7 = n)$ und $(v_6 = 1, v_7 = n)$ zweier Knickschwingungen erst in der Diplomarbeit des Autors anhand der zugehörigen Vibrationssatelliten im reinen Rotationsspektrum charakterisiert werden [61]. Auch hier gelang die zweifelsfreie Zuordnung der Quantenzahl l des schwingungsinduzierten Drehimpulses und damit die Bestimmung effektiver Molekülkonstanten jedoch nur für den Kombinationszustand $(v_6 = 1, v_7 = 1)$. Beides zusammen war Grund genug, sich nochmals mit dem rotationsaufgelösten Vibrationsspektrum des OC_3S zu beschäftigen.

Abschließend soll auch ein weiterer Aspekt nicht unerwähnt bleiben: In den zurückliegenden Jahren konnten die den Heterokumulenen strukturell verwandten Cyanpolyine mit alternierenden Einfach- und Dreifachbindungen bis hin zum 2,4,6,8,10-Undecapentainnitril HC_{11}N auf radioastronomischem Wege im interstellaren Raum nachgewiesen werden. Nachdem bereits in den Anfangsjahren der Radioastronomie neben Cyanwasserstoff HCN auch 2-Propinnitril HC_3N identifiziert werden konnte [62, 63], gelang gegen Ende der siebziger Jahre auch der Nachweis der längerkettigen Polyine 2,4-Pentadiinnitril HC_5N , 2,4,6-Heptatriinnitril HC_7N und 2,4,6,8-

Nonatetrainnitril HC_9N [64–66]. Mit der Entdeckung dieser vergleichsweise schweren Moleküle war der Beweis erbracht, daß die Chemie des interstellaren Raums weitaus komplexer ist, als bis dahin allgemein angenommen wurde. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch, daß für HC_9N zu diesem Zeitpunkt noch keinerlei Labordaten zur Verfügung standen; der laborspektroskopische Nachweis dieses Moleküls mit einem FOURIER-Transform-Mikrowellenspektrometer gelang erst 1990 in der Arbeitsgruppe um ENDO in Tokyo [67]. Daß die Zuordnung interstellarer Moleküllinien auf der Basis von Extrapolationen jedoch nicht ganz unbedenklich ist, zeigte sich im Fall des 2,4,6,8,10-Undecapentainnitrils HC_{11}N : 1982 berichteten BELL *et al.* über die Identifikation dieses Moleküls in der Umgebung des kalten Kohlenstoff-Sterns IRC +10°216 [68]. Drei Jahre später wurde diese Zuordnung in einer Untersuchung der kalten Molekülwolke TMC-1 scheinbar bestätigt [69]. Als dann jedoch 1996 durch TRAVERS *et al.* ein Laborspektrum von HC_{11}N aufgenommen werden konnte, so zeigten sich deutliche Abweichungen von den im interstellaren Raum beobachteten Frequenzen, womit die Zuordnung von BELL *et al.* eindeutig widerlegt war [70]. Interstellare Moleküllinien, die mit den von TRAVERS *et al.* im Labor bestimmten Daten übereinstimmen, konnten jedoch bereits im darauffolgenden Jahr gefunden werden [71], so daß die Existenz von HC_{11}N im interstellaren Raum nunmehr als gesichert gelten kann.

Vor diesem Hintergrund erscheint es nicht unwahrscheinlich, daß auch längerkettige Oxidsulfide des Kohlenstoffs im interstellaren Raum auftreten. Und auch wenn selbst die zweifelsfreie radioastronomische Identifikation von OC_3S bisher noch nicht gelungen ist [72–74], so war dies doch ein zusätzlicher Ansporn, das Rotationsspektrum von OC_5S im Labor aufzuzeichnen.

1.2.2 Die Fulminate BrCNO , ClCNO und NCCNO

Unter den kovalenten Fulminaten des Typs XCNO ist sicher das Stammolekül, die Knallsäure HCNO , das spektroskopisch bei weitem am besten charakterisierte. Derzeit kann die Knallsäure sogar als eines der am ausführlichsten spektroskopisch untersuchten vieratomigen Kettenmoleküle überhaupt gelten, obwohl sie auch unter niedrigem Druck in der Gasphase nur begrenzt beständig ist. Nach der erstmaligen Charakterisierung des Silber- und des Quecksilberfulminats im Jahre 1800 durch HOWARD⁴ dauerte es immerhin noch 109 Jahre, bis WIELAND und HESS der Nachweis der freien Knallsäure gelang [75], und erst 1966 konnten BECK und FELDL mittels niedrigauflösender Gasphasen-Infrarotspektroskopie zweifelsfrei die Konstitution der Knallsäure bestimmen [76]. War man nach NEF zunächst von der Oximform $\text{C} \equiv \text{N} - \text{O} - \text{H}$ ausgegangen [77], so traten anhand der verblüffenden Ähnlichkeit zwischen den Additions- und Polymerisationsreaktionen der Knallsäure und organischer Nitriloxide zunehmend Zweifel an dieser Formulierung zugunsten der tautomeren Nitriloxidform $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N} - \text{O}$ auf [78], die durch BECK und FELDL bestätigt werden konnte. Anzumerken ist noch, daß PAULING und HENDRICKS bereits 1926 in einer wenig beachteten Arbeit auf der Grundlage theoretischer Erwägungen der Nitriloxidform den Vorzug gaben [79].

Ein Jahr nach den Untersuchungen von BECK und FELDL publizierten M. WINNEWISSER und BODENSEH eine Arbeit über das Rotationsspektrum der Knallsäure im Mikrowellen-Bereich zwischen 10 und 46 GHz [80]. Neben den Rotationsübergängen $J = 1 \leftarrow 0$ und $J = 2 \leftarrow 1$ im Vibrationsgrundzustand konnten die Autoren zwei nach höherer Frequenz verschobene $l = 1$ -Dubletts beobachten und schlossen daraus, daß es sich bei der Knallsäure um ein lineares Molekül handeln

⁴Angabe nach N. L. ALLINGER, M. P. CAVA, D. C. DA JONGH, C. R. JOHNSON, N. A. LEBEL, UND C. L. STEVENS, **Organische Chemie**, Walter de Gruyter, Berlin (1980)

müsse. Eine Strukturbestimmung nach KRAITCHMAN [81] auf der Grundlage eines linearen Modells, die anhand der ebenfalls identifizierten Rotationsübergänge der Isotopomere $D^{12}C^{14}N^{16}O$, $H^{13}C^{14}N^{16}O$, $H^{12}C^{15}N^{16}O$, $H^{12}C^{14}N^{17}O$ und $H^{12}C^{14}N^{18}O$ in natürlicher Häufigkeit sowie des Isotopomers $D^{13}C^{14}N^{16}O$ in einer deuterierten Probe vorgenommen wurde, resultierte allerdings in einem mit 1.027 \AA ungewöhnlich kurzen C – H -Abstand. Eine 1969 publizierte eingehendere Analyse des Mikrowellenspektrums offenbarte zudem eine deutliche Vibrationsabhängigkeit der l -Typ-Verdopplungskonstanten q_5 der HCN-Knickschwingung ν_5 [82]: War im ersten vibrationsangeregten Zustand eine l -Typ-Verdopplungskonstante von 34.64 MHz bestimmt worden, so erbrachte die Analyse der l -Typ-Verdopplung im dritten vibrationsangeregten Zustand einen Wert von nur noch 27.09 MHz . Vergleichbare Resultate wurden auch für die *deutero*-Knallsäure DCNO erhalten [83]. Als die Analyse des Rotationsspektrums der Knallsäure in den Bereich der Millimeterwellen ausgedehnt wurde und durch die Beobachtung von Übergängen mit $l \geq 2$ auch notwendige l -Typ-Resonanzen analysiert werden konnten, zeigte sich darüber hinaus, daß anders als in Abbildung 1.1 für ein regulär lineares Molekül gezeigt im zweiten vibrationsangeregten Zustand der $l_5 = 2$ -Subzustand erheblich unter dem $l_5 = 0$ -Subzustand liegt und entsprechend im dritten vibrationsangeregten Zustand der $l_5 = 3$ -Subzustand deutlich unter dem $l_5 = 3$ -Subzustand [84,85]. Quantitativ wurden Energiedifferenzen von -97 cm^{-1} und -50 cm^{-1} erhalten.

In diesem Zeitraum erschienen auch die ersten Arbeiten über das hochaufgelöste Infrarotspektrum der Knallsäure, eine Untersuchung des Bandensystems der CH-Streckschwingung ν_1 um $3\,300 \text{ cm}^{-1}$ [86, 87]. Aus der Analyse der beiden Subbanden $\nu_1 + 2\nu_5^0 - 2\nu_5^0$ ⁵ und $\nu_1 + 2\nu_5^2 - 2\nu_5^2$ der zweiten heißen Bande ließ sich eine starke Abhängigkeit des effektiven HCN-Knickschwingungspotentials von der CH-Streckschwingung ableiten.

Zusammengenommen implizierten diese Ergebnisse eindeutig, daß es sich bei der Knallsäure HCNO nicht um ein regulär lineares, sondern vielmehr um ein deutlich quasilineares Molekül mit einem stark anharmonischen HCN-Knickschwingungspotential und möglicherweise einer kleinen Barriere zur Linearität handeln muß. Um hierfür den letzten Beweis zu erbringen, untersuchten B. P. WINNEWISSER, M. WINNEWISSER und WINTHER 1973 das Bandensystem der quasilinearen HCN-Knickschwingung im fernen Infrarot zwischen 180 und 350 cm^{-1} in hoher Auflösung [88]. Mittels des RITZschen Kombinationsprinzips konnten die Termschemata der HCN-Knickschwingung der Knallsäure und der DCN-Knickschwingung der *deutero*-Knallsäure bis in den fünften angeregten Zustand abgeleitet und jeweils eine Potentialfunktion angepaßt werden. Aus den Termschemata lassen sich Quasilinearitätsparameter γ_0 von -0.655 und -0.659 errechnen [6]. Bemerkenswert ist, daß aus dem Vibrationsspektrum lediglich eine Energiedifferenz von 42 cm^{-1} zwischen dem $l_5 = 2$ -Subzustand und dem $l_5 = 0$ -Subzustand im zweiten angeregten Zustand der HCN-Knickschwingung resultiert. Der Unterschied zu dem zuvor aus dem reinen Rotationsspektrum bestimmten Wert von 96 cm^{-1} wird in einer späteren Arbeit von YAMADA, B. P. WINNEWISSER und M. WINNEWISSER auf eine zufällige CORIOLIS-Resonanz zwischen dem $(v_5 = 2, l_5 = 0)$ -Subzustand und dem $(v_4 = 1, l_4 = 1)$ -Subzustand zurückgeführt [89], die bei der Analyse der Millimeterwellen-Daten nicht berücksichtigt worden war.

Schon dieser Abriß über die spektroskopische Untersuchung der Knallsäure bis ca. 1975 kann

⁵Diese Form zur Spezifizierung eines Vibrationsübergangs ist die im Rahmen der vorliegenden Arbeit zweckmäßigste und wird daher in den später folgenden Kapiteln 6 bis 11 durchgehend verwendet werden. Äquivalente Formulierungen sind neben dem expliziten Ausdruck $(v_1 = 1, v_5 = 2, l_5 = 0) \leftarrow (v_1 = 0, v_5 = 2, l_5 = 0)$ auch der Ausdruck $(1, 0, 0, 0^0, 2^0) \leftarrow (0, 0, 0, 0^0, 2^0)$ und der kürzestmögliche Ausdruck $(1_0^1 5_2^2)_{0e}^{0e}$.

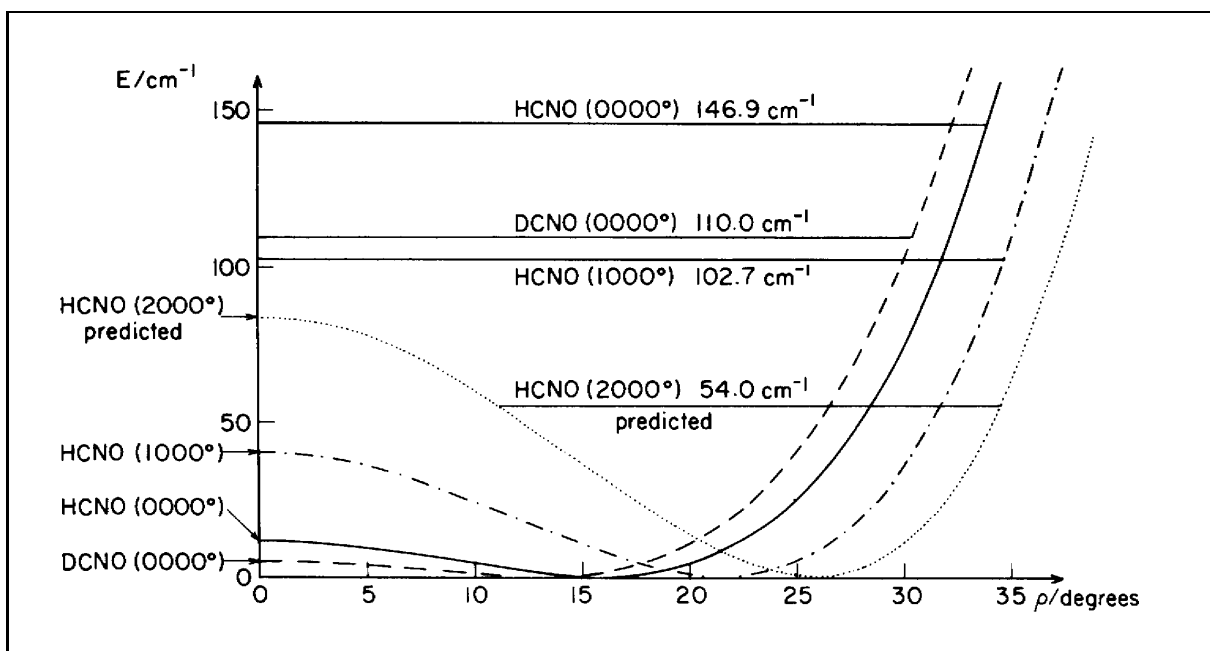


Abbildung 1.7 Effektive Potentialfunktionen der HCN-Knickschwingung von HCNO im Grundzustand und in angeregten Zuständen der Streckschwingung ν_1 . Gezeigt ist ferner die effektive Potentialfunktion der DCN-Knickschwingung von DCNO. Entnommen aus [90].

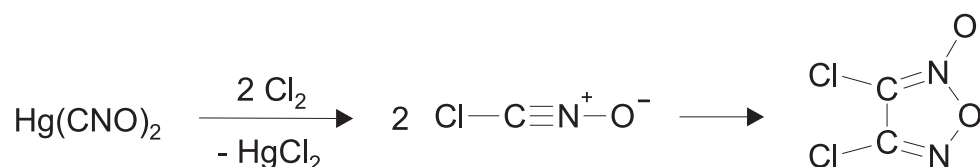
keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben, und von der Vielzahl von Arbeiten über das hochaufgelöste Spektrum, die Struktur und die innere Dynamik der Knallsäure-Isotopomere, die seitdem bis in die Gegenwart hinein erschienen sind, sei an dieser Stelle lediglich nur noch eine herausgegriffen: Auf der Grundlage der bis dahin zur Verfügung stehenden spektroskopischen Daten bestimmten BUNKER, LANDSBERG und B. P. WINNEWISSER 1979 ausgehend von einem *semirigid bender*-Ansatz verschiedene effektive HCN-Knickschwingungspotentiale [90]: Befinden sich alle anderen Normalschwingungen im Grundzustand, so resultiert eine Barriere zur Linearität von $11.49(19) \text{ cm}^{-1}$ und ein Potentialminimum bei einem HCN-Winkel von $164.174(61)^\circ$. Die Anregung der CH-Streckschwingung ν_1 erhöht diese Barriere auf $40.6(1.1) \text{ cm}^{-1}$ und verschiebt das Potentialminimum auf einen Winkel von $158.53(13)^\circ$. Ähnlich, wenngleich weniger stark, wirkt sich die Anregung der asymmetrischen CNO-Streckschwingung ν_2 aus, wohingegen eine Anregung der symmetrischen CNO-Streckschwingung ν_3 oder der CNO-Knickschwingung ν_4 offenbar nur einen geringen Einfluß haben. Auf dieser Grundlage extrapolierten BUNKER *et al.* für den Gleichgewichtszustand eine Barriere zur Linearität von 0 bis maximal 2 cm^{-1} . Zur Verdeutlichung mag Abbildung 1.7 dienen. Für die *deutero*-Knallsäure erhielten BUNKER *et al.* eine im Vergleich zur Knallsäure deutlich kleinere Barriere zur Linearität von $5.38(27) \text{ cm}^{-1}$.

Kurz zuvor wurden auch die ersten fundierten quantenchemischen Studien zur Gleichgewichtsgeometrie der Knallsäure veröffentlicht [91,92]. Hierbei wurde nach der HARTREE-FOCK-Methode mit kleinen bis mittleren Basissätzen jeweils eine lineare Gleichgewichtsgeometrie erhalten, was auf den ersten Blick mit der späteren Analyse der experimentellen Daten durch BUNKER *et al.* übereinstimmt. Eine explizite Berechnung des HCN-Knickschwingungspotentials durch MCLEAN *et al.* resultierte jedoch in einer weitgehend harmonischen Potentialfunktion [91], ein erster Hinweis darauf, daß der Elektronenkorrelation im Knallsäure-Molekül eine wesentliche Bedeutung zukommt.

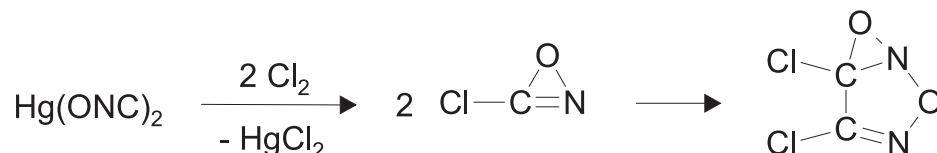
Erstmals explizit berücksichtigt wurde die Elektronenkorrelation 1982 von FARNELL, NOBES und RADOM in Form von MØLLER-PLESSET-Störungsrechnungen dritter Ordnung⁶ [93]. Auf MP3/6-31G** -Niveau wurde eine wiederum lineare Gleichgewichtsgeometrie mit einem etwas flacheren HCN-Knickschwingungspotential erhalten, das jedoch gegenüber dem experimentellen Ergebnis immer noch erheblich zu steil ist. Nachdenklich sollte weiterhin stimmen, daß eine 1987 von TELES auf dem niedrigeren MP2/6-31G** -Niveau durchgeführte Berechnung zu einer gewinkelten Gleichgewichtsgeometrie mit einem HCN-Winkel von 150.1° und einer Barriere zur Linearität von rund 220 cm⁻¹ führte, deren Gesamtenergie um etwa 75 kJ/mol *unter* der von FARNELL *et al.* erhaltenen liegt [94]. Offenbar konvergiert also die MP n -Reihe für das Knallsäure-Molekül nur sehr langsam, so daß zur adäquaten Beschreibung der Elektronenkorrelation aufwendigere Methoden notwendig sind.

Entsprechende Rechnungen wurden zu Beginn der neunziger Jahre von NGUYEN, PERLOOT und VANQUICKENBORNE sowie von RENDELL, LEE und LINDH durchgeführt [95, 96]. Näher eingegangen werden soll an dieser Stelle jedoch nur noch auf die neueste Arbeit, die 1996 von KOPUT, B. P. WINNEWISSER und M. WINNEWISSER veröffentlicht wurde [97]. Demnach kann man erst auf dem hochgenauen und sehr zeitaufwendigen CCSD(T)/cc-pVQZ -Niveau zu einer befriedigenden Wiedergabe des experimentell abgeleiteten HCN-Knickschwingungspotentials im Gleichgewichtszustand kommen. Kleinere Basissätze führen zu substantiellen Barrieren zur Linearität, wohingegen bereits die Vernachlässigung eines Teils der Dreifach-Anregungen in einer CCSD/cc-pVQZ -Rechnung zu einem zu harmonischen Potential führt. In Abbildung 1.8 sind die mit verschiedenen Methoden erhaltenen Potentialfunktionen gegenübergestellt.

Im gleichen Jahr, in dem WIELAND und HESS erstmals die freie Knallsäure nachweisen konnten, postulierte WIELAND das Auftreten von Bromformnitriloxid BrCNO und Chlorformnitriloxid ClCNO als kurzlebige Zwischenprodukte bei der Bildung der entsprechenden Dihalogenfuroxane aus den elementaren Halogenen und Quecksilber(II)fulminat [98]. Für diese Reaktion, für die man heute schreiben würde:



formulierte WIELAND allerdings nach dem damaligen Kenntnisstand über die Konstitution von Fulminaten, Nitriloxiden und Furoxanen noch:



Somit konnte von WIELAND weder die strukturelle Verwandtschaft der Halogenformnitriloxide wie der Nitriloxide überhaupt mit dem ebenfalls kovalenten Quecksilber(II)fulminat erkannt werden, noch konnte er sie als Derivate der Knallsäure identifizieren, für die man damals noch wie oben dargelegt von der Oximform ausging.

⁶Eine eingehendere Erläuterung der hier angesprochenen quantenchemischen Methoden findet sich im nächsten Kapitel.

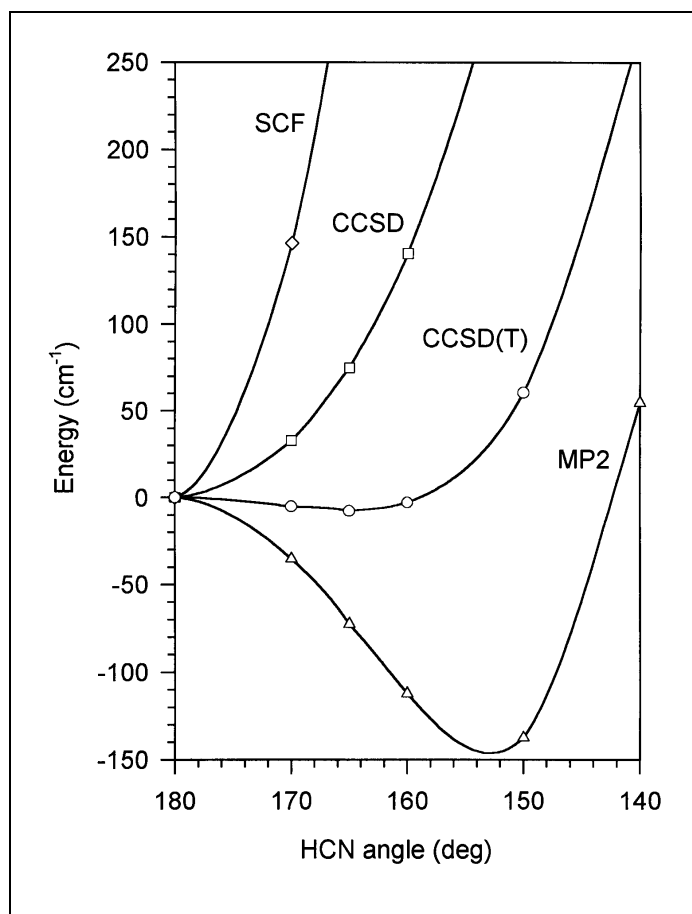


Abbildung 1.8 Berechnete Potentialfunktionen der HCN-Knickschwingung von HCNO im Gleichgewichtszustand, wie sie mit verschiedenen *ab initio*-Methoden unter Verwendung des cc-pVTZ-Basissatzes erhalten werden. Entnommen aus [97].

Der direkte Nachweis einfacher Nitriloxide gelang hingegen erst mehr als fünfzig Jahre später. 1964 berichteten ZINNER und GÜNTHER über die Untersuchung von Acetonitril-*N*-oxid H_3CCNO und anderen aliphatischen Nitriloxiden, die bei -15°C in inerten Lösungsmitteln stabil genug waren, um ihr niedrigaufgelöstes Infrarotspektrum aufzunehmen [99]. Zu etwa der gleichen Zeit gelang GRUNDMANN *et al.* die Darstellung des Dicyandioxids ONCCNO in Form bis zu 5%iger Lösungen, die bei -40°C längere Zeit beständig waren [100, 101]. Die Identifikation der Verbindung erfolgte wie bei ZINNER und GÜNTHER durch charakteristische Folgereaktionen und anhand des niedrigaufgelösten Infrarotspektrums. Darüber hinaus konnte das reine Monomer bei -78°C in kristalliner Form isoliert werden. Demhingegen konnten GRUNDMANN und FROMMELD keine Lösungen von Dicyanmonoxid NCCNO erhalten, offenbar bedingt durch eine rasche Polymerisation des Monomers, das durch Abfangreaktionen in Gestalt 1,3-dipolarer Cycloadditionen an Olefine zumindest indirekt nachgewiesen werden konnte [102]. Diese Reaktionsfolge, die *in situ*-Präparation kleiner, reaktiver Nitriloxide wie BrCNO , ClCNO oder NCCNO mit anschließender 1,3-dipolarer Cycloaddition wurde in der Folgezeit ausgiebig präparativ genutzt, unter anderem auch zur Darstellung von Dihydromuscimol (DHM) und des Antitumorreagenz Acivicin (AT-125) [103–109].

Die Halogenfulminate BrCNO und ClCNO sowie das Pseudohalogenfulminat NCCNO konnten erst 1986 von MAIER und TELES direkt nachgewiesen werden, denen es gelang, die Moleküle in einer Argon-Matrix bei 10 K zu isolieren und mittels niedrigauflösender Infrarotspek-

troskopie zu identifizieren [110]. Da jeweils nur die beiden intensivsten Streckschwingungen, die symmetrische und die antisymmetrische CNO-Streckschwingung, beobachtet werden konnten, war zunächst keine Aussage darüber möglich, ob es sich hierbei um lineare oder um gewinkelte Moleküle handelt. Einen entscheidenden Schritt vorwärts markieren die Arbeiten von PASINSZKI und WESTWOOD aus den Jahren 1994-97, in denen BrCNO, ONCCNO, NCCNO und zuletzt auch ClCNO mittels Photoionisations-Massenspektroskopie, Photoelektronenspektroskopie und niedrigauflösender Infrarotspektroskopie in der Gasphase charakterisiert werden konnten [111–115]. Insbesondere die Photoelektronenspektren ließen den Schluß zu, daß alle vier Moleküle eine lineare oder fast lineare effektive Geometrie haben müssen. Parallel zur spektroskopischen Untersuchung führten die Autoren etliche *ab initio* -Berechnungen auf mittlerem Niveau durch. Für NCCNO wurde auf QCISD(T)/6-31G* -Niveau eine lineare Gleichgewichtsgeometrie mit einem relativ flachen CCN-Knickschwingungspotential erhalten, wohingegen für BrCNO auf dem gleichen Niveau ein BrCN-Winkel von 146.8° und eine Barriere zur Linearität von 190 cm^{-1} resultierten. Beim Übergang zur etwas genaueren CCSD(T)-Methode erniedrigte sich diese bei gleichbleibendem BrCN-Winkel auf 150 cm^{-1} , auch dieser Wert dürfte auf Grund des kleinen Basissatzes aber noch deutlich überbestimmt sein. Für ClCNO ergab eine Rechnung auf QCISD(T)/6-311G(2d) -Niveau einen ClCN-Winkel von 147.2° mit einer Barriere zur Linearität von 296 cm^{-1} , die aber vermutlich ebenfalls noch deutlich zu hoch ist. Zusammengekommen legten die Ergebnisse der Arbeiten von PASINSZKI und WESTWOOD nahe, daß es sich bei jedem dieser vier kovalenten Fulminate um mehr oder weniger quasilineare Moleküle handeln sollte, die eine ähnlich interessante innere Dynamik vermuten lassen wie ihr Stammolekül, die Knallsäure selbst.

Um diese mittels hochauflösender Spektroskopie aufzuklären, wurden von PASINSZKI und WESTWOOD in Kollaboration mit anderen Laboratorien zunächst parallel zwei Ansätze verfolgt: Einerseits wurde versucht, das rotationsaufgelöste Vibrationsspektrum der Moleküle aufzuzeichnen und zu analysieren, andererseits sollte anhand des reinen Rotationsspektrums eine Strukturbestimmung vorgenommen und nach Hinweisen auf eine quasilineare Knickschwingung großer Amplitude gesucht werden. Die im mittleren Infrarot gemessenen Schwingungsspektren von Difulmin ONCCNO und Cyanofulminat NCCNO ließen sich immerhin weit genug analysieren, um zu bestätigen, daß es sich in beiden Fällen nicht um gewinkelte Moleküle handeln kann [116,117]. Das hochaufgelöste Infrarotspektrum von Bromfulminat BrCNO konnte hingegen aufgrund eines geringen Partialdrucks und einer sehr hohen Liniendichte bisher nicht schlüssig interpretiert werden [118], und von Chlorfulminat ClCNO konnte bedingt durch die hohe Instabilität des Moleküls überhaupt kein brauchbares Spektrum erhalten werden [119]. Eine definitive Klärung konnte auch die Mikrowellenspektroskopie nicht erbringen: Von NCCNO konnten BRUPBACHER *et al.* ein FOURIER-Transform-Mikrowellenspektrum im gepulsten Strahl erhalten, das auf eine lineare Gleichgewichtsgeometrie hindeutete, ohne jedoch die Möglichkeit einer leicht quasilinearen CCN-Knickschwingung gänzlich ausschließen zu können [120]. C. W. GILLIES' Versuch, mit einer vergleichbaren Apparatur ein Mikrowellenspektrum auch von BrCNO aufzuzeichnen, verlief leider gänzlich ergebnislos [121].

Vor diesem Hintergrund wurde im März/April 1997 während des Besuchs von C. W. GILLIES und J. Z. Gillies in Gießen versucht, ein Rotationsspektrum von BrCNO im Millimeterwellen-Bereich aufzunehmen, und bereits kurz nach Beginn der Experimente konnten sehr intensive Signale von BrCNO erhalten werden. Die Analyse des a -Typ-Rotationsspektrums erwies sich jedoch aufgrund zahlreicher intensiver Vibrationssatelliten als unerwartet schwierig, selbst die

Zuordnung des Schwingungsgrundzustandes war lange Zeit unsicher. Als schließlich eine konsistente Zuordnung der intensivsten Vibrationssatelliten gefunden werden konnte, zeigte sich, daß hier ein extrem quasilineares Molekül vorliegt, das etwa in der Mitte zwischen dem linearen und dem gewinkelten Grenzfall anzusiedeln ist. Damit ist Bromfulminat BrCNO deutlich „quasilinear“ als die Knallsäure HCNO und am ehesten mit dem eingangs besprochenen Kohlenstoffsboxid OC_3O vergleichbar. Die natürliche Fortsetzung dieser Experimente waren dann entsprechende Untersuchungen am Chlorfulminat ClCNO und am Cyanofulminat NCCNO . Als zusätzliche Motivation kam noch hinzu, daß NCCNO aufgrund seiner Zusammensetzung aus den relativ häufigen Elementen Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff möglicherweise im interstellaren Raum vorkommen könnte.

1.3 Literaturverzeichnis

- [1] B. P. WINNEWISSE, **The Spectra, Structure, and Dynamics of Quasi-Linear Molecules with Four or More Atoms**, pp. 321–419 in K. NARAHARI RAO, **Molecular Spectroscopy: Modern Research, Vol. III**, Academic Press Inc., Orlando (1985).
- [2] M. WINNEWISSE AND J. J. CHRISTIANSEN, **Detection of the Microwave Spectrum of Tricarbon Oxide Sulphide, C_3OS** , *Chem. Phys. Lett.* **37**, 270–275 (1976).
- [3] W. R. THORSON AND I. NAKAGAWA, **Dynamics of the Quasi-Linear Molecule**, *J. Chem. Phys.* **33**, 994–1004 (1960).
- [4] M. BORN UND R. OPPENHEIMER, **Zur Quantentheorie der Molekeln**, *Ann. d. Phys.* **84**, 457–484 (1927).
- [5] H. H. NIELSEN, **The Vibration-Rotation Energies of Molecules and their Spectra in the Infra-Red**, Seiten 173–313 in S. FLÜGGE, **Handbuch der Physik, Band XXXVII/1**, Springer-Verlag, Berlin (1959).
- [6] K. YAMADA AND M. WINNEWISSE, **A Parameter to Quantify Molecular Quasilinearity**, *Z. Naturforsch.* **31a**, 139–144 (1976).
- [7] W. H. HOCKING AND M. C. L. GERRY, **The Microwave Spectrum of Cyanogen Isocyanate (NCNCO)**, *J. Mol. Spectrosc.* **59**, 338–354 (1976).
- [8] H. J. EMELÉUS, A. G. MACDIARMID, AND A. G. MADDOCK, **Sulphur and Selenium Derivatives of Monosilane**, *J. Inorg. Nuc. Chem.* **1**, 194–201 (1955).
- [9] R. C. LORD, D. W. ROBINSON, AND W. C. SCHUMB, **Vibrational Spectra and Structure of Disiloxane and Disiloxane- d_6** , *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1327–1332 (1956).
- [10] J. R. ARONSON, R. C. LORD, AND D. W. ROBINSON, **Far Infrared Spectrum and Structure of Disiloxane**, *J. Chem. Phys.* **33**, 1004–1007 (1960).
- [11] D. W. ROBINSON, W. J. LAFFERTY, J. R. ARONSON, J. R. DURIG, AND R. C. LORD, **Erratum: Far Infrared Spectrum of Disiloxane**, *J. Chem. Phys.* **35**, 2245–2246 (1961).
- [12] J. R. DURIG, M. J. FLANAGAN, AND V. F. KALASINSKY, **The Determination of the Potential Function Governing the Low Frequency Bending Mode of Disiloxane**, *J. Chem. Phys.* **66**, 2775–2785 (1977).
- [13] J. KOPUT AND A. WIERZBICKI, **The Large-Amplitude Motions in Quasi-Symmetric Top Molecules with Internal C_{3v} Rotors**, *J. Mol. Spectrosc.* **99**, 116–132 (1983).
- [14] J. KOPUT, **An *ab initio* Study on the Potential Energy Surface of Large-Amplitude Motions for Disiloxane**, *J. Phys. Chem.* **99**, 15874–15880 (1995).
- [15] W. ENGLER UND K. W. F. KOHLRAUSCH, **Die Raman-Spektren von Stickstoff-**

- wasserstoffsäure N_3H und Kohlensuboxyd C_3O_2 , *Z. Physik. Chem.* **B34**, 214–224 (1936).
- [16] R. C. LORD AND N. WRIGHT, **The Infrared Absorption Spectrum of Carbon Suboxide**, *J. Chem. Phys.* **5**, 642–649 (1937).
- [17] D. A. LONG, F. S. MURFIN, AND R. L. WILLIAMS, **The Raman and Infra-Red Spectra of Carbon Suboxide**, *Proc. Roy. Soc.* **A223**, 251–266 (1954).
- [18] H. D. RIX, **The Infrared and Raman Spectra of Carbon Suboxide**, *J. Chem. Phys.* **22**, 429–433 (1953).
- [19] F. A. MILLER AND W. G. FATELEY, **The Infrared Spectrum of Carbon Suboxide**, *Spectrochim. Acta* **20**, 253–266 (1964).
- [20] W. J. LAFFERTY, A. G. MAKI, AND E. K. PLYLER, **High-Resolution Infrared Determination of the Structure of Carbon Suboxide**, *J. Chem. Phys.* **40**, 224–229 (1964).
- [21] R. L. REDINGTON, **The C-C-C Bending Potential and the Infrared Spectrum of Carbon Suboxide**, *Spectrochim. Acta* **23A**, 1863–1873 (1967).
- [22] F. A. MILLER, D. H. LEMMON, AND R. E. WITKOWSKI, **Observation of the Lowest Bending Frequencies of Carbon Suboxide, Dicyanoacetylene, Diacetylene and Dimethylacetylene**, *Spectrochim. Acta* **21**, 1709–1716 (1965).
- [23] W. H. SMITH AND J. J. BARRETT, **Gas-Phase Raman Spectra of Carbon Suboxide**, *J. Chem. Phys.* **51**, 1475–1479 (1969).
- [24] L. A. CARREIRA, R. O. CARTER, J. R. DURIG, R. C. LORD, AND C. C. MILIONIS, **Far Infrared and Raman Spectra of Gaseous Carbon Suboxide and the Potential Function for the Low Frequency Bending Mode**, *J. Chem. Phys.* **59**, 1028–1037 (1973).
- [25] A. W. MANTZ, P. CONNES, G. GUELACHVILI, AND C. AMIOT, **High Resolution Vibration-Rotation Spectra of Carbon Suboxide: Molecular Constants for the Ground State and $2\nu_7^0$** , *J. Mol. Spectrosc.* **54**, 43–53 (1975).
- [26] W. H. WEBER, P. D. MAKER, AND C. W. PETERS, **Analysis of Tunable Diode Laser Spectra of the ν_4 band of C_3O_2** , *J. Chem. Phys.* **64**, 2149–2158 (1976).
- [27] J. A. DUCKETT, I. M. MILLS, AND A. G. ROBIETTE, **The Two-Dimensional Anharmonic Oscillator - The CCC Bending Mode of C_3O_2** , *J. Mol. Spectrosc.* **63**, 249–264 (1976).
- [28] J. T. HOUGEN, P. R. BUNKER, AND J. W. C. JOHNS, **The Vibration-Rotation Problem in Triatomic Molecules Allowing for a Large-Amplitude Bending Vibration**, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 136–172 (1970).
- [29] W. H. WEBER AND G. W. FORD, **Carbon Suboxide as a Quasilinear Molecule with a Large Amplitude Bending Mode**, *J. Mol. Spectrosc.* **63**, 445–458 (1976).
- [30] W. H. WEBER, J. P. ALDRIDGE, H. FLICKER, N. G. NERESON, H. FILIP, AND M. J. REISFELD, **High-Resolution Q-Branch Spectra of the $\nu_2 + \nu_7$ Bands of C_3O_2 in the 12 μm Region**, *J. Mol. Spectrosc.* **65**, 474–481 (1977).
- [31] C. W. PETERS, W. H. PETERS, AND P. D. MAKER, **The Infrared Spectrum of C_3O_2** , *J. Mol. Spectrosc.* **66**, 133–149 (1977).
- [32] D. E. JENNINGS, J. J. HILLMAN, AND W. H. WEBER, **Diode Laser Analyses of the $3\nu_7^{1f} + \nu_2 \leftarrow 2\nu_7^0$ and $4\nu_7^0 + \nu_2 \leftarrow 3\nu_7^{1f}$ Q-Branches of C_3O_2** , *Optics Lett.* **2**, 157–159 (1978).
- [33] A. CABANA AND P. Y. LAPLANTE, **High Resolution Infrared Spectrum of Carbon Suboxide: The $\nu_4 + 2\nu_7^0$ and $\nu_4 + 3\nu_7^1 - \nu_7^1$ Bands**, *J. Mol. Spectrosc.* **75**, 440–446

- (1979).
- [34] L. FUSINA, I. M. MILLS, AND G. GUELACHVILI, **Carbon Suboxide: The Infrared Spectrum from 1800 to 2600 cm⁻¹**, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 101–122 (1980).
- [35] P. JENSEN AND J. W. C. JOHNS, **The Infrared-Spectrum of Carbon Suboxide in the in the ν_6 Fundamental Region: Experimental Observation and Semirigid Bender Analysis**, *J. Mol. Spectrosc.* **118**, 248–266 (1986).
- [36] L. FUSINA AND I. M. MILLS, **Carbon Suboxide: The Vibrational Dependence of the ν_7 Bending Potential Function**, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 123–131 (1980).
- [37] W. H. WEBER, **The ν_7 Vibrational States of C₃O₂**, *J. Mol. Spectrosc.* **79**, 396–415 (1980).
- [38] P. R. BUNKER, **Carbon Suboxide as a Semirigid Bender**, *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 422–437 (1980.)
- [39] P. JENSEN, **C₃O₂ as a Semirigid Bender: The Degenerate ν_5 State**, *J. Mol. Spectrosc.* **104**, 59–71 (1984).
- [40] A. V. BURENIN, E. N. KARYAKIN, A. F. KRUPNOV, AND S. M. SHAPIN, **Microwave Observation of the Vibration-Rotation Spectrum of the Nonpolar C₃O₂ Molecule**, *J. Mol. Spectrosc.* **78**, 181–184 (1979).
- [41] E. N. KARYAKIN, A. F. KRUPNOV, AND S. M. SHAPIN, **Microwave Study of Vibration-Rotation Spectrum of Carbon Suboxide C₃O₂ in the 300- to 1000-GHz Frequency Range**, *J. Mol. Spectrosc.* **94**, 283–301 (1982).
- [42] J. VANDER AUWERA, J. W. C. JOHNS, AND O. L. POLYANSKY, **The Far Infrared Spectrum of C₃O₂**, *J. Chem. Phys.* **95**, 2299–2316 (1991).
- [43] W. H. SMITH AND G. E. LEROI, **Infrared and Raman Spectra of Carbon Disulfide**, *J. Chem. Phys.* **45**, 1778–1783 (1966).
- [44] F. M. NICOLAISEN AND J. J. CHRISTIANSEN, **Infrared Spectra and Vibrational Assignment of Tricarbon Oxide Sulphide, C₃OS. Calculations of Normal Modes and Valence Force Constants**, *J. Mol. Struct.* **52**, 157–162 (1979).
- [45] D. SÜLZLE, J. K. TERLOUW, AND H. SCHWARZ, **Experimental Evidence for the Existence of Neutral and Ionized Thioxoethylenone in the Gas Phase**, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 628–630 (1990).
- [46] D. SÜLZLE AND H. SCHWARZ, **Experimental Evidence for the Existence of Polycarbon Oxide Sulfides OC_nS ($n = 3 - 5$) in the Gas Phase**, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 48–51 (1991).
- [47] G. MAIER, J. SCHROT, AND H. P. REISENAUER, **C₅OS (5-Thioxo-1,2,3,4-pentatetraen-1-on) – Darstellung und spektroskopische Eigenschaften**, *Chem. Ber.* **124**, 2613–2616 (1991).
- [48] G. MAIER, J. SCHROT, H. P. REISENAUER UND R. JANOSCHEK, **C₄OS (4-Thioxo-1,2,3-butatrien-1-on), C₄S₂ (1,2,3-Butatrien-1,4-dithion) und C₃S (3-Thioxo-1,2-propadienyliden) – Darstellung und spektroskopische Eigenschaften**, *Chem. Ber.* **124**, 2617–2622 (1991).
- [49] G. MAIER, H. P. REISENAUER UND R. RUPPEL, **2-Thioxoethen-1-on (O=C=C=S)**, *Angew. Chem.* **109**, 1972–1973 (1997).
- [50] J. SCHROT, **Neue Sulfide des Kohlenstoffs**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1992).
- [51] B. LEE AND S. LEE, **Density Functional Study of OC_nS ($n = 2 - 6$)**, *Chem. Phys. Lett.* **286**, 171–176 (1998).
- [52] M. WINNEWISSER, E. W. PEAU, K. YAMADA, AND J. J. CHRISTIANSEN, **Analysis of**

- the Microwave Spectrum of Tricarbon Oxide Sulfide, $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{S}$, in Highly Excited Bending States, *Z. Naturforsch.* **36a**, 819–830 (1981).
- [53] M. WINNEWISSE AND E. W. PEAU, The Vibrational Energy Manifold of the Lowest Lying Bending Mode of Tricarbon Oxide Sulfide, $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{S}$, as Determined by Relative Intensity Measurements, *Chem. Phys.* **71**, 377–387 (1982).
- [54] M. WINNEWISSE AND E. W. PEAU, The Structure of Tricarbon Oxide Sulfide, $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{S}$, as a Function of the Vibrational Quantum Number ν_7 , Determined by the Isotopic Substitution Method, *Acta Phys. Hung.* **55**, 33–44 (1984).
- [55] M. WINNEWISSE AND F. HOLLAND, Millimeter Wave Spectrum of Tricarbon Oxide Sulfide, OCCCS , *Astron. Astrophys.* **157**, 19–22 (1986).
- [56] H. BOCK, R. DAMMEL, AND D. JACULI, Gas-Phase Reactions. $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{S}$: Synthesis and PE Spectrum, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7844–7846 (1986).
- [57] F. HOLLAND, M. WINNEWISSE, AND J. W. C. JOHNS, The Far-Infrared Spectrum of OCCCS : High-Resolution Fourier-Transform Measurements, *Can. J. Phys.* **68**, 435–448 (1990).
- [58] F. HOLLAND AND M. WINNEWISSE, The Mid-Infrared Spectrum of OCCCS : High-Resolution Fourier-Transform Measurements, *J. Mol. Spectrosc.* **149**, 45–72 (1991).
- [59] V. WAGENER, M. WINNEWISSE, AND M. BELLINI, The Low-Lying Bending Vibration System ν_7 of OCCCS Observed at Doppler-Limited Resolution, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 425–438 (1996).
- [60] F. HOLLAND, Hochauflösende Fourier-Transform-Spektroskopie an einigen für die Astrophysik interessanten Molekülen mit kumulierten Doppelbindungen, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1989).
- [61] H. LICHAU, Millimeterwellenspektroskopie am Heterokumulierten Trikohlenstoff-oxidsulfid C_3OS , *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1996).
- [62] L. E. SNYDER AND D. BUHL, Observation of Radio Emission from Interstellar Hydrogen Cyanide, *Astrophys. J.* **163**, L47–L52 (1971).
- [63] B. E. TURNER, Detection of Interstellar Cyanoacetylene, *Astrophys. J.* **163**, L35–L39 (1971).
- [64] L. W. AVERY, N. W. BROTON, J. M. MACLEOD, T. OKA, AND H. W. KROTO, Detection of the Heavy Interstellar Molecule Cyanodiacetylene, *Astrophys. J.* **205**, L173–L175 (1976).
- [65] H. W. KROTO, C. KIRBY, D. R. M. WALTON, L. W. AVERY, N. W. BROTON, J. M. MACLEOD, AND T. OKA, The Detection of Cyanoheptatriene, $\text{H}(\text{C} \equiv \text{C})_3\text{CN}$, in Heiles' Cloud 2, *Astrophys. J.* **219**, L133–L137 (1978).
- [66] N. W. BROTON, T. OKA, L. W. AVERY, J. M. MACLEOD, AND H. W. KROTO, The Detection of HC_9N in Interstellar Space, *Astrophys. J.* **223**, L105–L107 (1978).
- [67] M. IIDA, Y. OHSHIMA, AND Y. ENDO, Laboratory Detection of HC_9N Using a Fourier Transform Microwave Spectrometer, *Astrophys. J.* **371**, L45–L46 (1991).
- [68] M. B. BELL, P. A. FELDMANN, S. KWOK, AND H. E. MATTHEWS, Detection of HC_{11}N in $\text{IRC}+10^\circ 216$, *Nature* **295**, 389–391 (1982).
- [69] M. B. BELL AND H. E. MATTHEWS, Detection of HC_{11}N in the Gould Dust Cloud TMC-1 , *Astrophys. J.* **291**, L63–L65 (1985).
- [70] M. J. TRAVERS, M. C. MCCARTHY, P. KALMUS, C. A. GOTTLIEB, AND P. THADDEUS, Laboratory Detection of the Linear Cyanopolyne HC_{11}N , *Astrophys. J.* **469**, L65–L68 (1996).

- [71] M. B. BELL, P. A. FELDMANN, M. J. TRAVERS, M. C. MCCARTHY, C. A. GOTTLIEB, AND P. THADDEUS, **Detection of HC₁₁N in the Cold Dust Cloud TMC-1**, *Astrophys. J.* **483**, L61–L64 (1997).
- [72] B. E. TURNER, **On the Identifikation of U-Lines in the 3 mm Region of the Interstellar Spectrum**, *Astrophys. Lett.* **23**, 217–224 (1983).
- [73] B. E. TURNER, **Observation of Unidentified Lines**, *Astrochemistry* **1987**, 205–216 (1987).
- [74] H. E. MATTHEWS, J. M. MACLEOD, N. W. BROTEN, S. C. MADDEN, AND P. FRIBERG, **Observation of OCS and a Search for C₃OS in the Interstellar Medium**, *Astrophys. J.* **315**, 646–653 (1987).
- [75] H. WIELAND UND H. HESS, **Die Polymerisation der Knallsäure**, *Chem. Ber.* **42**, 1346–1363 (1909).
- [76] W. BECK UND K. FELDL, **Die Struktur der Knallsäure HCNO**, *Angew. Chem.* **78**, 746 (1966).
- [77] J. U. NEF, **Über das zweiwerthige Kohlenstoffatom**, *Liebigs Ann. Chem.* **280**, 303–328 (1893).
- [78] C. GRUNDMANN, **The Chemistry of Nitrile Oxides**, *Fortschr. Chem. Forsch.* **7**, 62–127 (1966).
- [79] L. PAULING AND S. B. HENDRICKS, **The Prediction of the Relative Stabilities of Isosteric Isomeric Ions and Molecules**, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 641–651 (1926).
- [80] M. WINNEWISSEER UND H. K. BODENSEH, **Mikrowellenspektrum, Struktur und l-Typ-Dublett-Aufspaltung der HCNO (Knallsäure)**, *Z. Naturforsch.* **22a**, 1724–1737 (1967).
- [81] J. KRAITCHMAN, **Determination of Molecular Structure from Microwave Spectroscopic Data**, *Am. J. Phys.* **21**, 17–24 (1953).
- [82] H. K. BODENSEH AND M. WINNEWISSEER, **Rotation-Vibration Interaction in the Microwave Spectrum of Fulminic Acid, HCNO**, *Z. Naturforsch.* **24a**, 1966–1972 (1969).
- [83] H. K. BODENSEH AND M. WINNEWISSEER, **Microwave Spectrum, Structure and Rotation-Vibration Interaction of Deutero-Fulminic Acid, DCNO**, *Z. Naturforsch.* **24a**, 1973–1979 (1969).
- [84] M. WINNEWISSEER AND B. P. WINNEWISSEER, **Centrifugal Distortion Parameters of Fulminic Acid, HCNO, from the Millimeter-Wave Rotational Spectra**, *Z. Naturforsch.* **26a**, 128–131 (1971).
- [85] M. WINNEWISSEER AND B. P. WINNEWISSEER, **Millimeter Wave Rotational Spectrum of HCNO in Vibrationally Excited States**, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 143–176 (1972).
- [86] B. P. WINNEWISSEER AND M. WINNEWISSEER, **On the High Resolution Infrared Spectrum of HCNO**, *J. Mol. Spectrosc.* **29**, 505–507 (1969).
- [87] B. P. WINNEWISSEER, **High Resolution Infrared Spectrum of HCNO: Analysis of the Bands at 3300 cm⁻¹**, *J. Mol. Spectrosc.* **40**, 164–176 (1971).
- [88] B. P. WINNEWISSEER, M. WINNEWISSEER, AND F. WINTHER, **The Bending-Rotation Spectrum of Fulminic Acid and Deuterofulminic Acid**, *J. Mol. Spectrosc.* **51**, 65–96 (1974).
- [89] K. YAMADA, B. P. WINNEWISSEER, AND M. WINNEWISSEER, **Vibration-Rotation Interaction in HCNO Caused by Accidental Resonances and Enhanced by the Quasilinearity of the Molecule**, *J. Mol. Spectrosc.* **56**, 449–470 (1975).
- [90] P. R. BUNKER, B. M. LANDSBERG, AND B. P. WINNEWISSEER, **HCNO as Semirigid**

- Bender, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 9–25 (1979).
- [91] A. D. MCLEAN, G. H. LOEW, AND D. S. BERKOWITZ, **Structures and Spectra of the Isomers HNCO, HOCN, HONC, and HCNO from *ab initio* Quantum Mechanical Calculations**, *J. Mol. Spectrosc.* **64**, 184–198 (1977).
- [92] D. POPPINGER, L. RADOM, AND J. A. POPLE, **A Theoretical Study of the CHNO Isomers**, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7806–7816 (1977).
- [93] L. FARNELL, R. H. NOBES, AND L. RADOM, **A Theoretical Consideration of the Quasi-bent Nature of the HCNO Molecule**, *J. Mol. Spectrosc.* **93**, 271–280 (1982).
- [94] J. H. TELES, **Matrixspektroskopische Untersuchungen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1988).
- [95] M. T. NGUYEN, K. PIERLOOT, AND L. G. VANQUICKENBORNE, **Fulminic Acid (HCNO): Bent Versus Linear Equilibrium Structure?**, *Chem. Phys. Lett.* **181**, 83–87 (1991).
- [96] A. P. RENDELL, T. J. LEE, AND R. LINDH, **Quantum Chemistry on Parallel Computer Architectures: *coupled cluster* Theory Applied to the Bending Potential of Fulminic Acid**, *Chem. Phys. Lett.* **194**, 84–94 (1992).
- [97] J. KOPUT, B. P. WINNEWISSER, AND M. WINNEWISSER, **An *ab initio* Study on the Equilibrium Structure and HCN Bending Potential Energy Function of Fulminic Acid**, *Chem. Phys. Lett.* **255**, 357–362 (1996).
- [98] H. WIELAND, **Über die Einwirkung der Halogene auf Knallquecksilber**, *Chem. Ber.* **42**, 4192–4199 (1909).
- [99] G. ZINNER UND H. GÜNTHER, **Aliphatische Nitriloxyside [1]**, *Angew. Chem.* **76**, 440 (1964).
- [100] C. GRUNDMANN, **Dicyan-di-N-oxyd**, *Angew. Chem.* **75**, 450 (1963).
- [101] C. GRUNDMANN, V. MINI, J. M. DEAN, UND H.-D. FROMMELD, **Dicyan-di-N-oxyd**, *Liebigs Ann. Chem.* **687**, 191–214 (1965).
- [102] C. GRUNDMANN AND H.-D. FROMMELD, **Nitrile Oxides VIII. Cyanogen N-oxide**, *J. Org. Chem.* **31**, 4235–4237 (1966).
- [103] P. CALDIROLA, M. DE AMICI, AND C. DE MICHELI, **An Easy Synthesis of Dihydromuscimol**, *Tetrahedron Lett.* **27**, 4651–4652 (1986).
- [104] M. DE AMICI, C. DE MICHELI, AND V. MISANI, **Nitrile Oxides in Medicinal Chemistry 2. Synthesis of the Two Enantiomers of Dihydromuscimol**, *Tetrahedron* **46**, 1975–1986 (1990).
- [105] A. A. HAGEDORN III, B. J. MILLER, AND J. O. NAGY, **Direct Synthesis of the Antitumor Agent Erythro- α -amino-3-bromo-4,5-dihydroisoxazole-5-acetic acid**, *Tetrahedron Lett.* **21**, 229–230 (1980).
- [106] P. A. WADE, M. K. PILLAY, AND S. M. SINGH, **Cyanogen Chloride N-oxide Cycloadditions. A Simple, Short Route to AT-125**, *Tetrahedron Lett.* **23**, 4563–4566 (1982).
- [107] R. V. STEVENS AND R. P. POLNIASZEK, **Synthesis of Analogues of the Antitumor Antibiotic AT-125 (Acivicin)**, *Tetrahedron* **39**, 743–747 (1983).
- [108] P. CALDIROLA, M. CIANCAGLIONE, M. DE AMICI, AND C. DE MICHELI, **Conversion of Isoxazolines to β -Hydroxy Esters. Synthesis of 2-Deoxy-D-Ribose**, *Tetrahedron Lett.* **27**, 4647–4650 (1986).
- [109] J. C. ROHLOFF, J. ROBINSON III, AND J. O. GARDNER, **Bromonitrile Oxide [3+2] Cycloadditions in Water**, *Tetrahedron Lett.* **33**, 3113–3116 (1992).
- [110] G. MAIER UND J. H. TELES, **Isolierung und Photoisomerisierung von einfach**

- substituierten Nitriloxiden, *Angew. Chem.* **99**, 152–153 (1987).
- [111] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Gas-phase Generation of the Unstable BrCNO Molecule and Its Stable Dibromofuroxan Dimer. HeI Photoelectron, Photoionization Mass Spectroscopy, Mid-Infrared, and *ab initio* Studies**, *J. Phys. Chem.* **99**, 6401–6409 (1995).
- [112] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Cyanogen di-*N*-oxide (ONCCNO): Gas Phase Generation and a HeI Photoelectron, Photoionization Mass Spectroscopy, Midinfrared, and *ab initio* Study**, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 8425–8430 (1995).
- [113] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Gas-phase Generation and Spectroscopy of the Unstable NCCNO Molecule**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1901–1902 (1995).
- [114] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Ground, Excited, and Ionic States of the NCCNO Molecule: A HeI Photoelectron, Infrared, Ultraviolet, and *ab initio* Investigation**, *J. Phys. Chem.* **100**, 16856–16863 (1996).
- [115] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Unstable Chloronitrile Oxide, ClCNO, and Its Stable Ring Dimer: Generation, Spectroscopy, and Structure**, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4939–4947 (1998).
- [116] B. GUO, T. PASINSZKI, N. P. C. WESTWOOD, AND P. F. BERNATH, **The High Resolution Infrared Spectroscopy of Cyanogen di-*N*-oxide (ONCCNO)**, *J. Chem. Phys.* **103**, 3335–3340 (1995).
- [117] B. GUO, T. PASINSZKI, N. P. C. WESTWOOD, K. ZHANG, AND P. F. BERNATH, **High Resolution Infrared Spectroscopy of Cyanogen *N*-oxide, NCCNO**, *J. Chem. Phys.* **105**, 4457–4460 (1996).
- [118] P. F. BERNATH, *persönliche Mitteilung* (1997).
- [119] N. P. C. WESTWOOD, *persönliche Mitteilung* (1997).
- [120] T. BRUPBACHER, R. K. BOHN, W. JÄGER, M. C. L. GERRY, T. PASINSKI, AND N. P. C. WESTWOOD, **Microwave Spectrum and Geometrie of Cyanogen *N*-oxide, NCCNO**, *J. Mol. Spectrosc.* **181**, 316–322 (1997).
- [121] C. W. GILLIES, *persönliche Mitteilung* (1997).

Kapitel 2

ANMERKUNGEN ZUR THEORIE DER CHEMISCHEN BINDUNG

Zu Beginn des Hauptteils der vorliegenden Dissertation erscheint es zweckmäßig, kurz einige wichtige Aspekte der Theorie der chemischen Bindung in Molekülen anzusprechen, auf die später in Kapitel 12 noch zurückzukommen sein wird. Da sich jedoch in den zurückliegenden dreißig Jahren die qualitative Anwendung sowohl des *valence bond* -Modells oder VB-Modells als auch des *molecular orbital* -Modells oder MO-Modells zu einem zentralen Bestandteil der „chemischen Allgemeinbildung“ entwickelt hat, soll hierauf an dieser Stelle nicht mehr weiter eingegangen werden.

Auch erscheint es wenig sinnvoll, näher auf die quantitative Formulierung des VB-Modells einzugehen, da diese nie eine nennenswerte praktische Anwendung gefunden hat. Weiterhin soll auch die quantitative Formulierung des MO-Modells nur in Hinblick auf *ab initio* -Verfahren besprochen werden, da die heute gängigen *semiempirische* Verfahren für die in Kapitel 12 zu diskutierenden Fragestellungen völlig ungeeignet sind. Grundlage für die nun folgenden Abschnitte waren im wesentlichen die Bücher von KUTZELNIGG [1], HEHRE *et al.* [2] sowie FORESMAN und FRISCH [3], daneben auch das Skriptum zur Vorlesung von JENSEN [4].

2.1 Verfahren für *ab initio* -Berechnungen

Grundlage der quantitativen Formulierung des MO-Modells wie übrigens auch des VB-Modells ist die BORN-OPPENHEIMER-Separation von Elektronenbewegung und Kernbewegung: Da die Masse eines Elektrons um etwa vier Größenordnungen geringer ist als diejenige eines Atomkerns, da sich in einem Molekül die Elektronen gleichsam sehr viel schneller bewegen als die Atomkerne, kann man im allgemeinen in guter Näherung davon ausgehen, daß die Elektronen nur von den Positionen der Atomkerne beeinflusst werden, nicht aber von deren Geschwindigkeiten. Der quantenmechanische Hamilton-Operator eines Moleküls läßt sich damit in einen Hamilton-Operator der Elektronenbewegung und in einen Hamilton-Operator der Kernbewegung aufspalten, wobei die für verschiedene Kerngeometrien erhaltenen Eigenwerte des Hamilton-Operators der Elektronenbewegung jetzt die Potentialfunktion, die Potentialhyperfläche für den Hamilton-Operator der Kernbewegung definieren.

Wesentlich ist weiterhin, daß quantenmechanische Berechnungen zur Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung in aller Regel in atomaren Einheiten ausgeführt werden. In diesem Ein-

heitensystem wird als Einheit der Masse die durch

$$m_e = 9.109\,389\,7(54) \cdot 10^{-31} \text{ kg} \quad (2.1)$$

gegebene Ruhemasse m_e des Elektrons verwendet, als Einheit der Länge der nach

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} = 5.291\,772\,49(24) \cdot 10^{-11} \text{ m} \quad (2.2)$$

definierte BOHRsche Radius a_0 und als Einheit der Energie die nach

$$E_h = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 a_0} = 4.359\,748\,2(26) \cdot 10^{-18} \text{ J} \quad (2.3)$$

definierte HARTREE-Energie E_h , wobei für die verwendeten Naturkonstanten gilt:

$$\begin{aligned} e &= 1.602\,177\,33(49) \cdot 10^{-19} \text{ C} \\ \epsilon_0 &= 8.854\,187\,816 \dots \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1} \\ \hbar &= 1.054\,572\,66(63) \cdot 10^{-34} \text{ J s} . \end{aligned} \quad (2.4)$$

Wichtige Umrechnungsfaktoren für die HARTREE-Energie sind:

$$\begin{aligned} E_h &= 27.211\,4 \text{ eV} \\ &= 2\,625.50 \text{ kJ mol}^{-1} / N_A \\ &= 627.510 \text{ kcal mol}^{-1} / N_A \\ &= 219\,475 \text{ cm}^{-1} \cdot hc . \end{aligned} \quad (2.5)$$

Sämtliche oben genannten Zahlenangaben beziehen sich auf das Buch von MILLS *et al.* [5].

Bezeichnet man in einem molekülfesten Koordinatensystem x, y, z die Positionen der N Kerne mit $\mathbf{R}_{i/j}$ und die Positionen der n Elektronen mit $\mathbf{r}_{i/j}$, so ist nunmehr der Hamilton-Operator der Elektronenbewegung in atomaren Einheiten gegeben durch:

$$\hat{H}_{\text{elek}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^N \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^i \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^i \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} , \quad (2.6)$$

wobei $Z_{i/j}$ jeweils für die Ladungszahl eines Kerns steht. Bezeichnet man ferner die Komponenten der Vektoren \mathbf{r}_i mit x_i, y_i, z_i , so gilt für die Quadrate der Nabla-Operatoren ∇_i :

$$\nabla_i^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) . \quad (2.7)$$

Damit erfaßt der erste Term in Gleichung (2.6) die kinetische Energie der Elektronen, der zweite die COULOMB-Anziehung zwischen Elektronen und Kernen, der dritte die COULOMB-Abstoßung zwischen den Elektronen und der vierte die COULOMB-Abstoßung zwischen den Kernen.

Da Elektronen mit einer Spinquantenzahl von $\frac{1}{2}$ zu den Fermionen zählen, folgt ferner aus dem PAULI-Prinzip, daß jede Eigenfunktion des Hamilton-Operators der Elektronenbewegung, jede elektronische Wellenfunktion Ψ *antisymmetrisch* hinsichtlich der Vertauschung zweier beliebiger Elektronen sein muß, also ihr Vorzeichen ändern muß.

Hiervon ausgehend sollen nun in den folgenden Abschnitten beginnend mit dem HARTREE-FOCK-Verfahren eine Reihe von Verfahren für *ab initio* -Berechnungen vorgestellt werden. Das Schwergewicht wird hierbei weniger auf der expliziten Darstellung der mathematischen Prozeduren liegen; vielmehr soll ein kurzer Überblick über die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren gegeben werden.

2.1.1 Das Hartree-Fock-Verfahren

Anders als im VB-Modell werden im MO-Modell individuelle Molekülorbitale ϕ_k durch Linearkombination von m Atomorbitalen χ_μ gebildet:

$$\phi_k(\mathbf{r}_i) = \sum_{\mu=1}^m c_{\mu k} \chi_\mu(\mathbf{r}_i); \quad (2.8)$$

man spricht daher auch vom LCAO-Modell (von engl. *linear combination of atomic orbitals*). In Hinblick auf die BORNsche Interpretation des Quadrats einer Eielektronen-Wellenfunktion als Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons ist es zweckmäßig, von normalisierten Wellenfunktionen χ_μ auszugehen, und auch die Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu k}$ so zu bestimmen, daß wiederum normalisierte Wellenfunktionen ϕ_k erhalten werden. Ferner sollen sämtliche Wellenfunktionen ϕ_k orthogonal zueinander sein. Der Elektronenspin wird nun in Form zweier Spinfunktionen α und β berücksichtigt, welche den beiden möglichen Spinorientierungen entsprechen und ebenfalls wieder normiert und zueinander orthogonal sein sollen. Durch Multiplikation einer Wellenfunktion ϕ_k mit einer Spinfunktion wird schließlich ein Spinorbital gebildet.

In seinem Kern ist das HARTREE-FOCK-Verfahren ein Variationsverfahren, bei dem der Erwartungswert einer parametrisierten Modellfunktion durch Optimieren der Parameter minimiert wird und damit einer unteren Grenze möglichst nahe kommt, die durch den Erwartungswert der exakten Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands, den ersten Eigenwert des Hamilton-Operators der Elektronenbewegung gegeben ist. Mit anderen Worten, die Parameter der Modellfunktion werden dergestalt optimiert, daß die Modellfunktion der exakten Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands möglichst ähnlich wird.

Die einfachste Modellfunktion, die den oben aufgestellten formalen Anforderungen genügt, ist eine SLATER-Determinante Ψ^{HF} . Beschränkt man sich auf gepaarte Elektronen, auf abgeschlossene Schalen (engl. *closed shell*), so lautet diese:

$$\Psi^{\text{HF}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \phi_1(\mathbf{r}_1)\beta(1) & \phi_2(\mathbf{r}_1)\alpha(1) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\mathbf{r}_1)\beta(1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & \phi_1(\mathbf{r}_2)\beta(2) & \phi_2(\mathbf{r}_2)\alpha(2) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\mathbf{r}_2)\beta(2) \\ \phi_1(\mathbf{r}_3)\alpha(3) & \phi_1(\mathbf{r}_3)\beta(3) & \phi_2(\mathbf{r}_3)\alpha(3) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\mathbf{r}_3)\beta(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_n)\alpha(n) & \phi_1(\mathbf{r}_n)\beta(n) & \phi_2(\mathbf{r}_n)\alpha(n) & \cdots & \phi_{\frac{n}{2}}(\mathbf{r}_n)\beta(n) \end{vmatrix}. \quad (2.9)$$

Ziel des HARTREE-FOCK-Verfahrens, hier insbesondere einer RHF-Berechnung (von engl. *restricted Hartree-Fock*) ist es damit also, bei einem vorgegebenen Satz von Atomorbitalen χ_μ die Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu k}$ und damit die Molekülorbitale ϕ_k so zu bestimmen, daß der

Erwartungswert der SLATER-Determinante möglichst klein wird.

Mathematisch ist das äquivalent dem Lösen der Roothaan-Hall-Gleichungen:

$$\bigwedge_{\nu=1\dots m} : \sum_{\mu=1}^m (F_{\mu\nu} - \varepsilon_k S_{\mu\nu}) c_{\mu k} = 0, \quad (2.10)$$

wobei $S_{\mu\nu}$ als Überlappungsintegral der Atomorbitale definiert ist nach

$$S_{\mu\nu} = \iiint \chi_{\mu}^*(\mathbf{r}_i) \chi_{\nu}(\mathbf{r}_i) dx_i dy_i dz_i \quad (2.11)$$

und $F_{\mu\nu}$ die Elemente der Fock'schen Matrix \mathbf{F} bezeichnet:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{core}} + \sum_{\lambda=1}^m \sum_{\sigma=1}^m P_{\lambda\sigma} \left\{ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\lambda\nu) \right\}. \quad (2.12)$$

Die Beiträge $H_{\mu\nu}^{\text{core}}$ beschreiben hierbei die kinetische Energie der Elektronen und ihre Wechselwirkung mit den Kernen, die verbleibenden Beiträge entsprechend die Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Die Ausdrücke $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ und $(\mu\sigma|\lambda\nu)$ bezeichnen Zweielektronen-Integrale, und $P_{\lambda\sigma}$ steht für die Elemente der sogenannten Dichtematrix \mathbf{P} , die ihrerseits gemäß

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{k=1}^m c_{\lambda k}^* c_{\sigma k} \quad (2.13)$$

von den Entwicklungskoeffizienten abhängen. Damit können die Roothaan-Hall-Gleichungen nur iterativ gelöst werden. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von einer SCF-Berechnung (von engl. *self consistent field*).

Entsprechend der Anzahl der Atomorbitale liefern die Roothaan-Hall-Gleichungen nun Entwicklungskoeffizienten $c_{\mu k}$ für insgesamt m Molekülorbitale und damit für $2m$ Spinorbitale. Von diesen Spinorbitalen werden jedoch entsprechend der Anzahl der Elektronen immer nur diejenigen n Spinorbitale mit den niedrigsten Orbitalenergien ε_k zum Aufstellen der Slater-Determinante Ψ^{HF} benötigt. Der Erwartungswert der Slater-Determinante läßt sich dann als Obergrenze für den Erwartungswert der exakten Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands, den ersten Eigenwert des Hamilton-Operators der Elektronenbewegung interpretieren.

Im allgemeinen wird der Erwartungswert einer Slater-Determinanten um so kleiner werden, je größer die Anzahl m der verwendeten Atomorbitale ist. Aber auch am Hartree-Fock-Limit bei einer unendlichen Anzahl von Atomorbitalen wird dieser Erwartungswert den Erwartungswert der exakten Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands nicht erreichen, denn es ist prinzipiell nicht möglich, die exakte Wellenfunktion vollständig durch eine Slater-Determinante zu beschreiben. Anders ausgedrückt, die exakte Wellenfunktion kann grundsätzlich keine Slater-Determinante sein. So ist für die exakte Wellenfunktion zu fordern, daß die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen bei den gleichen Raumkoordinaten anzutreffen, gleich Null sein muß. Bei einer Slater-Determinante ist das als Folge des Pauli-Prinzips zwar für Elektronen mit unterschiedlichem Spin gewährleistet, nicht jedoch für Elektronen mit gleichem Spin.

Diese Unzulänglichkeit des Hartree-Fock-Verfahrens liegt letztlich darin begründet, daß die Coulomb-Wechselwirkung eines Elektron mit allen anderen Elektronen nicht als Wechselwirkung mit diskreten Punktladungen beschrieben wird, sondern als Wechselwirkung mit einer

diffusen Ladungswolke, die sich aus der mittleren Verteilung der anderen Elektronen ergibt. Auf der Ebene der COULOMB-Wechselwirkung sind die Bewegungen der einzelnen Elektronen damit nicht voneinander abhängig, die Elektronen sind nicht miteinander *korreliert*. In den folgenden Abschnitten sollen nun die wichtigsten Ansätze zur direkten oder nachträglichen Berücksichtigung der Elektronenkorrelation vorgestellt werden.

2.1.2 Die Dichtefunktionaltheorie

Grundlage der Dichtefunktionaltheorie ist das HOHENBERG-KOHN-Theorem, nach welchem die exakte Energie des elektronischen Grundzustands als Funktional der Elektronendichte beschrieben werden kann, ohne daß jedoch eine Aussage über dessen explizite Form getroffen wird. In den für praktische Rechnungen verwendeten Näherungsverfahren wird die elektronische Energie in insgesamt vier Terme zerlegt:

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} , \quad (2.14)$$

wobei E^T die kinetische Energie der Elektronen beschreibt, E^V die COULOMB-Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Kernen einerseits und zwischen den Elektronen und den Kernen andererseits erfaßt, und in E^J die COULOMB-Wechselwirkung eines Elektrons mit allen anderen Elektronen wieder als Wechselwirkung mit einer diffusen Ladungswolke enthalten ist. Damit beschreibt der verbleibende Term E^{XC} die Beiträge durch den Elektronenspin und durch die Elektronenkorrelation. Dieser Term läßt sich weiter in zwei Terme E^X und E^C zerlegen:

$$E^{XC} = E^X + E^C , \quad (2.15)$$

von denen der erste als Austauschterm, der zweite als Korrelationsterm klassifiziert wird.

Der heute vielleicht gängigste Ansatz für den Austauschterm wurde 1988 von BECKE vorgeschlagen [6]:

$$E^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d\mathbf{r} - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d\mathbf{r} , \quad (2.16)$$

wobei der erste Summand die lokale Wechselwirkung beschreibt und der zweite eine Gradientenkorrektur erfaßt. Mit ρ ist in obiger Formel die Elektronendichte bezeichnet, und x ist als Abkürzung definiert nach:

$$x = \rho^{-4/3} |\nabla \rho| . \quad (2.17)$$

Der Parameter γ wurde anhand der bekannten Austauschenergien der Edelgase zu $0.0042 E_h$ bestimmt.

Ein weitverbreiteter Ansatz für den Korrelationsterm wurde kurz davor von LEE, YANG und PARR ausgearbeitet [7]:

$$E^C = -a \int \frac{\rho + b\rho^{-2/3} (t_{\text{HF}} - 2t_{\text{W}}) e^{-c\rho^{-1/3}}}{1 + d\rho^{-1/3}} d\mathbf{r} . \quad (2.18)$$

Auch hier steht ρ wieder für die Elektronendichte, t_{W} steht als Abkürzung für die lokale WEIZSÄCKER-Dichte der kinetischen Energie:

$$t_{\text{W}} = \frac{1}{8} \frac{|\nabla \rho|^2}{\rho} - \frac{1}{8} \nabla^2 \rho , \quad (2.19)$$

und t_{HF} als Abkürzung für die lokale HARTREE-FOCK-Dichte der kinetischen Energie:

$$t_{\text{HF}} = \frac{1}{8} \sum_i \frac{|\nabla \rho_i|^2}{\rho_i} - \frac{1}{8} \nabla^2 \rho. \quad (2.20)$$

Die Parameter a , b , c und d wurden wieder empirisch bestimmt.

Durch die Verwendung empirischer Parameter stellt die Dichtefunktionaltheorie in ihrer üblichen Umsetzung kein echtes *ab initio*-Verfahren dar, hat andererseits jedoch den Vorteil, daß sie sich etwa als BLYP-Berechnung mit dem Austauschterm von BECKE und dem Korrelationsterm von LEE, YANG und PARR auch auf relativ große Moleküle mit noch vertretbarem Aufwand anwenden läßt.

2.1.3 Møller-Plesset-Störungsrechnungen

Da das 1934 von MØLLER und PLESSET zur Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung eingeführte Näherungsverfahren [8] von einem störungstheoretischen Ansatz ausgeht, sollen hier zunächst kurz einige allgemeine Aspekte von Störungsrechnungen dargestellt werden. Grundidee jeder Störungsrechnung ist, daß der zu analysierende Hamilton-Operator \hat{H} in einen vereinfachten Hamilton-Operator $\hat{H}^{(0)}$ und in einen Störoperator \hat{V} zerlegt wird:

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \hat{V}. \quad (2.21)$$

Nach RAYLEIGH und SCHRÖDINGER führt man nun einen Störungsparameter λ ein, indem man für $0 \leq \lambda \leq 1$ schreibt:

$$\hat{\mathcal{H}}(\lambda) = \hat{H}^{(0)} + \lambda \hat{V}, \quad (2.22)$$

wobei die Eigenfunktionen $\Psi_p(\lambda)$ des gestörten Hamilton-Operators $\hat{\mathcal{H}}(\lambda)$ in jedem Fall durch Linearkombinationen der bereits bekannten Eigenfunktionen $\Psi_q^{(0)}$ des ungestörten Hamilton-Operators $\hat{H}^{(0)}$ beschrieben werden können:

$$\Psi_p(\lambda) = \sum_q c_{qp}(\lambda) \Psi_q^{(0)}. \quad (2.23)$$

Nunmehr lassen sich die Entwicklungskoeffizienten $c_{qp}(\lambda)$ sowie auch die Eigenwerte $E_p(\lambda)$ des Hamilton-Operators $\hat{\mathcal{H}}(\lambda)$ in eine TAYLOR-Reihe entwickeln:

$$\begin{aligned} c_{qp}(\lambda) &= c_{qp}^{(0)} + c_{qp}^{(1)} \lambda + c_{qp}^{(2)} \lambda^2 + \dots \\ E_p(\lambda) &= E_p^{(0)} + E_p^{(1)} \lambda + E_p^{(2)} \lambda^2 + \dots, \end{aligned} \quad (2.24)$$

wobei $c_{qp}^{(0)}$ durch das KRONECKER-Delta δ_{qp} gegeben ist und $E_q^{(0)}$ die Eigenwerte des ungestörten Hamilton-Operators $\hat{H}^{(0)}$ bezeichnet. In rekursiver Formulierung kann man damit für die Korrekturen der Ordnung l zu den Eigenwerten ableiten:

$$E_p^{(l>0)} = \sum_q \langle \Psi_o^{(0)} | \hat{V} | \Psi_q^{(0)} \rangle c_{qp}^{(l-1)} \quad (2.25)$$

und weiter für die Korrekturen zu den Wellenfunktionen:

$$c_{op}^{(l>0)} = \frac{1 - \delta_{op}}{E_p^{(0)} - E_o^{(0)} + \delta_{op}} \left\{ \sum_q \langle \Psi_o^{(0)} | \hat{V} | \Psi_q^{(0)} \rangle c_{qp}^{(l-1)} - \sum_{j=0}^{l-1} c_{op}^{(j)} E_p^{(l-j)} \right\}. \quad (2.26)$$

Konkret erhält man für die Korrekturen 1. Ordnung zu den Eigenwerten:

$$E_p^{(1)} = \langle \Psi_p^{(0)} | \hat{V} | \Psi_p^{(0)} \rangle, \quad (2.27)$$

weiter für die Korrekturen 2. Ordnung zu den Eigenwerten:

$$E_p^{(2)} = \sum_{q \neq p} \frac{\langle \Psi_p^{(0)} | \hat{V} | \Psi_q^{(0)} \rangle \langle \Psi_q^{(0)} | \hat{V} | \Psi_p^{(0)} \rangle}{E_p^{(0)} - E_q^{(0)}} \quad (2.28)$$

und für die Korrekturen 3. Ordnung zu den Eigenwerten:

$$E_p^{(3)} = \sum_{o \neq p} \sum_{q \neq p} \frac{\langle \Psi_p^{(0)} | \hat{V} | \Psi_o^{(0)} \rangle \{ \langle \Psi_o^{(0)} | \hat{V} | \Psi_q^{(0)} \rangle - \delta_{qo} \langle \Psi_p^{(0)} | \hat{V} | \Psi_p^{(0)} \rangle \} \langle \Psi_q^{(0)} | \hat{V} | \Psi_p^{(0)} \rangle}{(E_p^{(0)} - E_q^{(0)}) (E_p^{(0)} - E_o^{(0)})}. \quad (2.29)$$

Bevor aber die Anwendung des eben skizzierten Formalismus auf den Hamilton-Operator der Elektronenbewegung behandelt werden kann, ist noch auf folgendes hinzuweisen: Wie bereits in Abschnitt 2.1.1 dargelegt, erhält man durch Lösen der ROOTHAAN-HALL-Gleichungen entsprechend der Anzahl m der Atomorbitale einen Satz von Molekülorbitalen, und aus jedem dieser Molekülorbitale lassen sich zwei Spinorbitale bilden. Wählt man weiterhin entsprechend der Anzahl n der Elektronen diejenigen Spinorbitale mit den niedrigsten Orbitalenergien ε_k aus und fügt diese zu einer SLATER-Determinante Ψ^{HF} zusammen, so erhält man eine Approximation der exakten Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands. Ersetzt man nun in dieser SLATER-Determinante ein Spinorbital durch eines der Spinorbitale höherer Energie, so erhält man eine einfach substituierte Determinante $\Psi_{s'}^{\text{HF}}$, die sich jetzt als Approximation der exakten Wellenfunktion des entsprechenden elektronisch angeregten Zustands auffassen läßt. Gleiches gilt auch für zweifach substituierte Determinanten $\Psi_{s''}^{\text{HF}}$, für dreifach substituierte Determinanten $\Psi_{s'''}^{\text{HF}}$ und ebenso für alle höher substituierten Determinanten.

Bei einer MÖLLER-PLESSET-Störungsrechnung wird nun der vereinfachte elektronische Hamilton-Operator $\hat{H}_{\text{elek}}^{(0)}$ so gewählt, daß die SLATER-Determinante Ψ^{HF} und alle substituierten Determinanten Eigenfunktionen dieses Operators sind. Der Störoperator \hat{V}_{elek} beschreibt folglich die Elektronenkorrelation. Im elektronischen Grundzustand ist der Eigenwert $E_0^{(0)}$ des ungestörten Hamilton-Operators $\hat{H}_{\text{elek}}^{(0)}$ einfach durch die Summe der Orbitalenergien ε_k aller besetzten Spinorbitale gegeben:

$$E_0^{(0)} = \sum_{k=1}^{n/2} 2\varepsilon_k, \quad (2.30)$$

und zuzüglich der Korrekturen 1. Ordnung erhält man den Erwartungswert der SLATER-Determinanten Ψ^{HF} , die HARTREE-FOCK-Energie:

$$\begin{aligned} E_0^{(0)} + E_0^{(1)} &= \langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{H}_{\text{elek}}^{(0)} | \Psi^{\text{HF}} \rangle + \langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{V}_{\text{elek}} | \Psi^{\text{HF}} \rangle \\ &= \langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{H}_{\text{elek}}^{(0)} + \hat{V}_{\text{elek}} | \Psi^{\text{HF}} \rangle \\ &= \langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{H}_{\text{elek}} | \Psi^{\text{HF}} \rangle. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Die Korrekturen 2. Ordnung sind gemäß Gleichung (2.28) gegeben durch:

$$E_0^{(2)} = \sum_{s''} \frac{\langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{V}_{\text{elek}} | \Psi_{s''}^{\text{HF}} \rangle \langle \Psi_{s''}^{\text{HF}} | \hat{V}_{\text{elek}} | \Psi^{\text{HF}} \rangle}{E_0^{(0)} - E_{s''}^{(0)}}, \quad (2.32)$$

wobei der Index s'' alle möglichen Zweifachsubstitutionen erfaßt. Einfache Substitutionen sowie höhere Substitutionen sind in diesem speziellen Fall nicht zu berücksichtigen, da Matrixelemente der Form $\langle \Psi_s^{\text{HF}} | \hat{H}_{\text{elek}} | \Psi^{\text{HF}} \rangle$ und damit auch der Form $\langle \Psi_s^{\text{HF}} | \hat{V}_{\text{elek}} | \Psi^{\text{HF}} \rangle$ nach dem Theorem von BRILLOUIN nur für Zweifachsubstitutionen von Null verschieden sein können. Entsprechend sind auch für die Korrekturen 3. Ordnung nur Zweifachsubstitutionen zu berücksichtigen:

$$E_0^{(3)} = \sum_{\sigma'''} \sum_{s''} \frac{\langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{V}_{\text{elek}} | \Psi_{s''}^{\text{HF}} \rangle \{ \langle \Psi_{s''}^{\text{HF}} | \hat{V}_{\text{elek}} | \Psi_{\sigma''}^{\text{HF}} \rangle - \delta_{\sigma'' s''} \langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{V}_{\text{elek}} | \Psi^{\text{HF}} \rangle \} \langle \Psi_{\sigma''}^{\text{HF}} | \hat{V}_{\text{elek}} | \Psi^{\text{HF}} \rangle}{(E_0^{(0)} - E_{\sigma''}^{(0)}) (E_0^{(0)} - E_{s''}^{(0)})}, \quad (2.33)$$

jetzt allerdings auch in Matrixelementen der Form $\langle \Psi_{s''}^{\text{HF}} | \hat{V}_{\text{elek}} | \Psi_{\sigma''}^{\text{HF}} \rangle$, in denen zwei Zweifachsubstitutionen verknüpft sind. In den Korrekturen 3. Ordnung ist damit in gewisser Hinsicht eine Kopplung von Zweifachsubstitutionen erfaßt.

In den Korrekturen 4. Ordnung treten demhingegen neben zweifach substituierten Determinanten auch einfach, dreifach und vierfach substituierte Determinanten auf, so daß MØLLER-PLESSET-Störungsrechnungen 4. Ordnung, kurz MP4-Berechnungen, bereits sehr komplex sind. Am aufwendigsten ist hierbei die Behandlung derjenigen Matrixelemente, an denen dreifach substituierte Determinanten beteiligt sind, weswegen diese in MP4SDQ-Berechnungen (von engl. *singles*, *doubles*, *quadruples*) vernachlässigt werden. Auch werden in MØLLER-PLESSET-Störungsrechnungen mitunter nur die Valenzelektronen berücksichtigt, wohingegen die Rumpfelektronen gleichsam auf der HARTREE-FOCK-Ebene eingefroren werden. Man spricht dann von *frozen core* -Rechnungen im Gegensatz zu *full* -Rechnungen.

Anders als bei Variationsverfahren können bei MØLLER-PLESSET-Störungsrechnungen auch zu niedrige Energien resultieren, also Energien, die unter dem Erwartungswert der exakten Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands, unter dem ersten Eigenwert der Hamilton-Operators der Elektronenbewegung liegen. Auch konvergieren MP n -Berechnungen in vielen Fällen nur relativ langsam gegen den Grenzwert bei vollständiger Erfassung der Elektronenkorrelation [9]. Dieser Grenzwert ist grundsätzlich immer größer als der Erwartungswert der exakten Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands und nähert sich letzterem mit zunehmender Anzahl von Atomorbitalen asymptotisch an.

2.1.4 Die Theorie der Konfigurationswechselwirkung

Wie in Abschnitt 2.1.1 gezeigt, stellt das HARTREE-FOCK-Verfahren ein Variationsverfahren dar, bei dem individuelle Molekülorbitale ϕ_k durch Linearkombination aus Atomorbitalen χ_μ zusammengesetzt werden und die jeweiligen Entwicklungskoeffizienten durch Lösen der ROOTHAAN-HALL-Gleichungen so optimiert werden, daß der Erwartungswert der SLATER-Determinante Ψ^{HF} für den elektronischen Grundzustand minimal wird. Anstelle einer einzelnen Determinante kann man nun auf der nächsten Stufe eine Linearkombination der SLATER-Determinanten Ψ_s^{HF} und substituierter Determinanten $\Psi_{s'}^{\text{HF}}$ als Modellfunktion wählen:

$$\Psi^{\text{CI}} = c_0 \Psi^{\text{HF}} + \sum_{s'} c_{s'} \Psi_{s'}^{\text{HF}} + \sum_{s''} c_{s''} \Psi_{s''}^{\text{HF}} + \sum_{s'''} c_{s'''} \Psi_{s'''}^{\text{HF}} + \dots, \quad (2.34)$$

wobei die Koeffizienten c wiederum so zu optimieren sind, daß der Erwartungswert der Modellfunktion Ψ^{CI} für den elektronischen Grundzustand möglichst klein wird.

Mathematisch ist das gleichbedeutend mit dem Diagonalisieren folgender Hamilton-Matrix:

$$\begin{pmatrix} \langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{H}_{\text{elek}} | \Psi^{\text{HF}} \rangle & \langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{H}_{\text{elek}} | \Psi_{1'}^{\text{HF}} \rangle & \dots & \langle \Psi^{\text{HF}} | \hat{H}_{\text{elek}} | \Psi_{1''}^{\text{HF}} \rangle & \dots \\ \langle \Psi_{1'}^{\text{HF}} | \hat{H}_{\text{elek}} | \Psi^{\text{HF}} \rangle & \langle \Psi_{1'}^{\text{HF}} | \hat{H}_{\text{elek}} | \Psi_{1'}^{\text{HF}} \rangle & \dots & \langle \Psi_{1'}^{\text{HF}} | \hat{H}_{\text{elek}} | \Psi_{1''}^{\text{HF}} \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \langle \Psi_{1''}^{\text{HF}} | \hat{H}_{\text{elek}} | \Psi^{\text{HF}} \rangle & \langle \Psi_{1''}^{\text{HF}} | \hat{H}_{\text{elek}} | \Psi_{1'}^{\text{HF}} \rangle & \dots & \langle \Psi_{1''}^{\text{HF}} | \hat{H}_{\text{elek}} | \Psi_{1''}^{\text{HF}} \rangle & \dots \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \ddots \end{pmatrix}, \quad (2.35)$$

wobei die gesuchten Koeffizienten c als Eigenvektor und der zugehörige Erwartungswert als Eigenwert der Matrix erhalten werden. Da die außerdiagonalen Matrixelemente Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Determinanten, zwischen verschiedenen Konfigurationen beschreiben, spricht man in diesem Zusammenhang von der Methode der Konfigurationswechselwirkung, kurz CI (von engl. *configuration interaction*). Etwas vereinfacht formuliert läßt sich dieser Ansatz physikalisch so deuten, daß die Elektronen einander durch das Mischen des Grundzustands mit angeregten Zuständen ausweichen können.

Eine CI-Berechnung nur unter Berücksichtigung einfacher Substitutionen, eine CIS-Berechnung erbringt gegenüber dem HARTREE-FOCK-Verfahren keinerlei Veränderung, da sämtliche Matrixelemente der Form $\langle \Psi_{s'}^{\text{HF}} | \hat{H}_{\text{elek}} | \Psi^{\text{HF}} \rangle$ wie bereits im vorangegangenen Abschnitt angesprochen nach dem Theorem von BRILLOUIN grundsätzlich gleich Null sind. Mit anderen Worten, der elektronische Grundzustand wechselwirkt nicht mit einfach angeregten Zuständen. Mithin ist die einfachste Variante einer CI-Berechnung eine CID-Berechnung, bei der ausschließlich Zweifachsubstitutionen berücksichtigt werden:

$$\Psi^{\text{CID}} = c_0 \Psi^{\text{HF}} + \sum_{s''} c_{s''} \Psi_{s''}^{\text{HF}}, \quad (2.36)$$

oder in expliziter Indizierung:

$$\Psi^{\text{CID}} = c_0 \Psi^{\text{HF}} + \sum_{ij,ab} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}. \quad (2.37)$$

Hierin bezeichnen die Indices i und j die ehemals besetzten Spinorbitale, die Indices a und b die ehemals virtuellen Spinorbitale, die gegeneinander ausgetauscht worden sind. Von Null verschieden sind ferner die Matrixelemente der Form $\langle \Psi_{s'}^{\text{HF}} | \hat{H}_{\text{elek}} | \Psi_{s''}^{\text{HF}} \rangle$, anders als der Grundzustand wechselwirken also die zweifach angeregten Zustände mit einfach angeregten Zuständen, und die nächste Variante einer CI-Berechnung ist eine CISD-Berechnung, bei der sowohl einfache Substitutionen als auch Zweifachsubstitutionen berücksichtigt werden:

$$\Psi^{\text{CISD}} = c_0 \Psi^{\text{HF}} + \sum_{s'} c_{s'} \Psi_{s'}^{\text{HF}} + \sum_{s''} c_{s''} \Psi_{s''}^{\text{HF}}, \quad (2.38)$$

oder wieder in expliziter Indizierung:

$$\Psi^{\text{CISD}} = c_0 \Psi^{\text{HF}} + \sum_{i,a} c_i^a \Psi_i^a + \sum_{ij,ab} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab}. \quad (2.39)$$

Bedingt durch diese nur indirekte Wechselwirkung mit dem Grundzustand ist allerdings die mit einer CISD-Berechnung gegenüber einer CID-Berechnung zu erzielende Verbesserung in aller Regel deutlich kleiner als diejenige Verbesserung, die eine CID-Berechnung gegenüber dem

HARTREE-FOCK-Verfahren bringt.

Typischerweise erfaßt eine CISD-Berechnung für kleine Moleküle rund 95 % der Korrelationsenergie. Berücksichtigt man in einer CISDTQ-Berechnung auch dreifache und vierfache Substitutionen, so läßt sich dieser Wert auf über 99 % verbessern, allerdings werden derartige Rechnungen in der Praxis extrem komplex. Daher wurde 1982 von SAXE, FOX und SCHAEFER eine alternative Methode vorgeschlagen [10], die 1995 von SHERILL und SCHAEFER nochmals modifiziert wurde [11]. Im Prinzip läßt sich eine solche CISD[TQ]-Berechnung als vereinfachte CISDTQ-Berechnung auffassen, bei der dreifache und vierfache Substitutionen nur mit Einschränkungen berücksichtigt werden, um einen möglichst guten Kompromiß zwischen Genauigkeit und numerischem Aufwand zu finden. Allen diesen Verfahren gemeinsam ist jedoch der Nachteil, daß sie nicht größenkonsistent sind, daß also die für zwei unendlich weit voneinander entfernte Fragmente erhaltene Energie im allgemeinen verschieden ist von der Summe der separat berechneten Energien beider Fragmente.

Die nach Maßgabe der vorgegebenen Atomorbitale bestmögliche Annäherung an die exakte Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands liefert eine vollständige CI-Berechnung, bei der alle möglichen Substitutionen berücksichtigt werden, mithin also die Elektronenkorrelation umfassend beschrieben wird. Hierbei wird man der exakten Wellenfunktion in der Regel um so näher kommen, je größer die Anzahl der vorgegebenen Atomorbitale ist. Bezeichnet man wieder die Anzahl der Atomorbitale mit m und die Anzahl der Elektronen mit n , so ist die Anzahl N_{det} zu berücksichtigender Determinanten allerdings gegeben durch:

$$N_{\text{det}} = \frac{(2m)!}{n!(2m-n)!}, \quad (2.40)$$

so daß sich vollständige CI-Berechnungen mit einer akzeptablen Anzahl von Atomorbitalen nur für sehr kleine Moleküle realisieren lassen. Bei einer unendlichen Anzahl von Atomorbitalen liefert eine vollständige CI-Berechnung schließlich die exakte Wellenfunktion des elektronischen Grundzustands (und entsprechend auch die exakten Wellenfunktionen aller denkbaren elektronisch angeregten Zustände).

2.1.5 Der *coupled cluster* -Ansatz

Der *coupled cluster* -Ansatz, im folgenden kurz als CC-Verfahren bezeichnet, läßt sich am einfachsten ausgehend vom CI-Verfahren verstehen. Grundgedanke des CC-Verfahrens ist, daß sich Vierfanchanregungen näherungsweise durch zwei unabhängige Zweifanchanregungen beschreiben lassen, Sechsfanchanregungen durch drei unabhängige Zweifanchanregungen und so fort. Verglichen etwa mit einer CIDQ-Berechnung

$$\Psi^{\text{CIDQ}} = c_0 \Psi^{\text{HF}} + \sum_{ij,ab} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \sum_{ijkl,abcd} c_{ijkl}^{abcd} \Psi_{ijkl}^{abcd} \quad (2.41)$$

ist damit für eine CCD-Berechnung zu formulieren:

$$\Psi^{\text{CCD}} = t_0 \Psi^{\text{HF}} + \sum_{ij,ab} t_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \frac{1}{2} \sum_{ij,ab} \sum_{kl,cd} t_{ij}^{ab} t_{kl}^{cd} \Psi_{ijkl}^{abcd} + \dots \quad (2.42)$$

Führt man Anregungs-Operatoren ein, so kann man für die erste Gleichung auch schreiben:

$$\Psi^{\text{CIDQ}} = (1 + \hat{C}_2 + \hat{C}_4) |\Psi^{\text{HF}}\rangle \quad (2.43)$$

und entsprechend für die zweite Gleichung unter Verwendung von Cluster-Operatoren:

$$\Psi^{\text{CCD}} = \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \dots\right) |\Psi^{\text{HF}}\rangle . \quad (2.44)$$

Die Operatoren \hat{C}_2 und \hat{T}_2 sind hierbei ganz analog definiert, unterscheiden sich jedoch in ihren Amplituden, also in den Koeffizienten.

Formal ist Gleichung (2.44) nichts anderes als die Reihenentwicklung einer Exponentialfunktion:

$$\Psi^{\text{CCD}} = e^{\hat{T}_2} |\Psi^{\text{HF}}\rangle , \quad (2.45)$$

wohingegen für eine CID-Berechnung gilt:

$$\Psi^{\text{CID}} = \left(1 + \hat{C}_2\right) |\Psi^{\text{HF}}\rangle . \quad (2.46)$$

Mathematisch beruht das CI-Verfahren also auf einem linearen, das CC-Verfahren hingegen auf einem exponentiellen Ansatz. Speziell das CCD-Verfahren wurde unter der Bezeichnung CPMET-Verfahren (von engl. *coupled pair many-electron theory*) erstmals 1966 von ČÍŽEK vorgeschlagen [12] und später von POPLE *et al.* sowie von BARLETT und PURVIS umgesetzt und eingehend analysiert [13, 14].

Ein erweitertes CC-Verfahren, das außer von Zweifachanregungen auch von Einfachanregungen ausgeht, wurde 1981 von PURVIS und BARTLETT ausgearbeitet [15] und 1988 von SCUSERIA, JANSSEN und SCHAEFER nochmals überarbeitet [16]. In exponentieller Darstellung gilt für eine solche CCSD-Berechnung:

$$\Psi^{\text{CCSD}} = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} |\Psi^{\text{HF}}\rangle , \quad (2.47)$$

und in Form einer Reihenentwicklung erhält man:

$$\Psi^{\text{CCSD}} = \left(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \frac{1}{24}\hat{T}_1^4 + \dots\right) |\Psi^{\text{HF}}\rangle . \quad (2.48)$$

Insbesondere werden jetzt durch die Terme $\hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3$ partiell auch Dreifachanregungen erfaßt. Zu einer umfassenden Beschreibung der Dreifachanregungen fehlt jedoch der Term \hat{T}_3 , der im allgemeinen den überwiegenden Beitrag liefert. Üblicherweise werden die erstgenannten Terme als *disconnected* angesprochen, der letztgenannte entsprechend als *connected*. Ganz allgemein kann durch einen Vergleich der Terme einer vollständigen CC-Berechnung mit einer vollständigen CI-Berechnung folgende Relation zwischen den Anregungs-Operatoren des CI-Verfahrens und den Cluster-Operatoren des CC-Verfahrens abgeleitet werden:

$$\begin{aligned} \hat{C}_1 &= \hat{T}_1 \\ \hat{C}_2 &= \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2 \\ \hat{C}_3 &= \hat{T}_3 + \hat{T}_1\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3 \\ \hat{C}_4 &= \hat{T}_4 + \frac{1}{2}\hat{T}_2^2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_2 + \hat{T}_1\hat{T}_3 + \frac{1}{24}\hat{T}_1^4 \\ \hat{C}_5 &= \hat{T}_5 + \hat{T}_1\hat{T}_4 + \hat{T}_2\hat{T}_3 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2\hat{T}_3 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^3\hat{T}_2 + \frac{1}{6}\hat{T}_1\hat{T}_2^2 + \frac{1}{120}\hat{T}_1^5 \\ \hat{C}_6 &= \dots , \end{aligned} \quad (2.49)$$

wie sie etwa auch in dem Übersichtsartikel von BARTLETT [17] angegeben ist.

Bereits echte CCSDT-Berechnungen, die auch von Dreifachanregungen ausgehen, sind allerdings wieder so komplex, daß sie sich in der Praxis nur noch für kleine Moleküle realisieren lassen. Daher sind eine Reihe von iterativen und nicht-iterativen Näherungsverfahren entwickelt worden, bei denen eine CCSD-Berechnung nachträglich um den Beitrag der Dreifachanregungen korrigiert wird. Von diesen Methoden hat sich die störungstheoretische CCSD(T)-Methode, die 1989 von RAGHAVACHARI *et al.* vorgeschlagen wurde [18], als die bisher effektivste erwiesen [19].

Analog den MØLLER-PLESSET-Störungsrechnungen und im Gegensatz zum CI-Verfahren ist das CC-Verfahren einerseits größenkonsistent, andererseits jedoch kein Variationsverfahren. Der wesentliche Unterschied zwischen MØLLER-PLESSET-Störungsrechnungen und dem CC-Verfahren besteht darin, daß bei ersteren bis zu einer vorgegebenen Ordnung alle Wechselwirkungen berücksichtigt werden, wohingegen bei letzterem nur ausgewählte Wechselwirkungen berücksichtigt werden, dafür jedoch in allen Ordnungen.

Ein alternatives Schema zur Behandlung der Elektronenkorrelation ist der 1987 von POPLE, HEAD-GORDON und RAGHAVACHARI ausgearbeitete *quadratic configuration interaction* -Ansatz [20], nachfolgend einfach als QCI-Verfahren bezeichnet. Am besten läßt sich das QCI-Verfahren als ein vereinfachtes CC-Verfahren charakterisieren, bei dem einige Terme höherer Ordnung vernachlässigt werden [21]. Speziell QCISD-Berechnungen stellen in dieser Hinsicht einen Mittelweg zwischen CISD-Berechnungen und CCSD-Berechnungen dar [22]. Demhingegen sind QCISD(T)-Berechnungen, die eine störungstheoretische Korrektur der Dreifachanregungen einschließen [20], gegenüber den analogen CCSD(T)-Berechnungen nur noch geringfügig vereinfacht [23].

2.2 Basissätze für *ab initio* -Berechnungen

Wie bei der Vorstellung der verschiedenen *ab initio* -Verfahren mehrmals angesprochen, hängen sowohl die Genauigkeit als auch die Komplexität einer *ab initio* -Berechnung entscheidend von der Wahl der Atomorbitale ab, aus denen die einzelnen Molekülorbitale durch Linearkombination gebildet werden. Diesen vordefinierten Satz von Atomorbitalen bezeichnet man üblicherweise als Basissatz, und entsprechend werden die Atomorbitale zumeist als Basisfunktionen bezeichnet.

Die physikalisch sinnvollste Wahl für die Basisfunktionen wären sicherlich die Eigenfunktionen des Wasserstoff-Atoms, also Orbitale vom SLATER-Typ. Da Berechnungen mit Orbitalen vom SLATER-Typ jedoch sehr aufwendig sind, werden diese in der Praxis immer durch unkontrahierte oder kontrahierte Orbitale vom GAUSS-Typ angenähert. Erstere bestehen lediglich aus einem primitiven GAUSS-Orbital, wohingegen letztere durch Linearkombination aus mehreren primitiven GAUSS-Orbitalen zusammengesetzt sind.

2.2.1 Die Basissätze von Pople und Mitarbeitern

Eine einfache Definition für einen minimalen Basissatz könnte so aussehen, daß man kontrahierte Orbitale vom GAUSS-Typ für jede ganz oder teilweise besetzte Unterschale eines Atoms vorgibt. Nach HEHRE *et al.* sollte aber zu jeder *s*-Unterschale grundsätzlich immer auch die zugehörige *p*-Unterschale berücksichtigt werden, auch wenn diese gänzlich unbesetzt ist [2]. Für ein Lithium-Atom etwa wären also außer einem kontrahierten *1s*-Orbital und einem kontrahierten *2s*-Orbital zusätzlich auch drei kontrahierte *2p*-Orbitale vorzugeben. Werden diese kontrahier-

ten Orbitale aus zwei primitiven GAUSS-Orbitalen zusammengesetzt, so resultiert der Basissatz STO-2G, und entsprechend werden im Basissatz STO-3G kontrahierte Orbitale aus drei primitiven GAUSS-Orbitalen gebildet. Erfahrungsgemäß kommen diese den Orbitalen vom SLATER-Typ schon sehr nahe, so daß der Basissatz STO-4G gegenüber dem Basissatz STO-3G keine erhebliche Verbesserung mehr bringt.

Minimale Basissätze haben den Nachteil, daß die Anzahl der Basisfunktionen zumeist nur unwesentlich größer ist als die Anzahl der Elektronen. Auch sind sie für eine adäquate Beschreibung insbesondere der äußeren Molekülorbitale zu unflexibel. Um dieses Problem zu umgehen, werden in den sogenannten *split valence* -Basissätzen für die Valenzschale mehrere unabhängige Sätze von Orbitalen definiert, die sich in ihrer räumlichen Ausdehnung unterscheiden, also mehr oder weniger stark lokalisiert sind. So werden im Basissatz 3-21G für die Kernschalen wie im Basissatz STO-3G kontrahierte Orbitale aus drei primitiven Orbitalen verwendet, für die Valenzschale hingegen ein lokalisierter Satz von kontrahierten Orbitalen aus zwei primitiven Orbitalen und ein delokalisierte Satz von unkontrahierten Orbitalen.

Eine Schwäche der *split valence* -Basissätze besteht noch in der Beschreibung einer stark anisotropen Ladungsverteilung. Daher werden in den Polarisations-Basissätzen in der Valenzschale zusätzliche primitive Orbitale mit höherer l -Quantenzahl berücksichtigt. So sind im Basissatz 6-31G* für die Valenzschalen aller Atome ab der zweiten Periode immer auch sechs d -artige Orbitale enthalten, im Basissatz 6-31G** zusätzlich drei p -artige Orbitale für die Valenzschale des Wasserstoff-Atoms.

2.2.2 Die Basissätze von Dunning und Mitarbeitern

Alternativ zu dem oben beschriebenen segmentierten Kontraktionsschema, in dem jedes primitive GAUSS-Orbital immer nur zu einem kontrahierten Orbital beiträgt, wurde bereits 1972 von RAFFENETTI ein allgemeines Kontraktionsschema vorgeschlagen, in dem primitive GAUSS-Orbitale auch zu verschiedenen kontrahierten Orbitalen beitragen können [24]. Durch die größere Flexibilität erbringt dieses allgemeine Kontraktionsschema bei einer vergleichbaren Anzahl primitiver GAUSS-Orbitale deutlich bessere Resultate als das segmentierte Kontraktionsschema.

Indem die Orbitalkoeffizienten sowohl in den Basissätzen von POPLE und Mitarbeitern als auch in den Basissätzen von RAFFENETTI jeweils anhand von HARTREE-FOCK-Berechnungen der elektronischen Grundzustände der isolierten Atome optimiert wurden¹, stellen diese nicht unbedingt die allerbesten Basissätze für eine anschließende Berücksichtigung der Elektronenkorrelation dar. Daher wurden von DUNNING und Mitarbeitern ab Ende der achtziger Jahre eine Reihe von korrelationskonsistenten Basissätzen entwickelt [25–30]. Diese Basissätze sind so aufgebaut, daß zunächst hinreichend große Sätze von primitiven s - und p -Orbitalen vorgegeben und die Orbitalkoeffizienten wieder anhand von HARTREE-FOCK-Berechnungen optimiert werden. Zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation wird dieser Basissatz dann um weitere primitive GAUSS-Orbitale ergänzt und die Orbitalkoeffizienten nunmehr anhand einer CI-Berechnung optimiert. Um die Elektronenkorrelation möglichst konsistent zu beschreiben, werden hierzu etwa für die Elemente der zweiten Periode n $1s$ -Orbitale, n $2p$ -Orbitale, n $3d$ -Orbitale sowie jeweils $(n - 1)$ $4f$ -Orbitale, $(n - 2)$ $5g$ -Orbitale und $(n - 3)$ $6h$ -Orbitale verwendet. Für $n = 1$ spricht man hierbei von einem *double zeta* -Basissatz, für $n = 2$ von einem *triple zeta* -Basissatz und

¹Eine Ausnahme bildet lediglich der Basissatz 6-311G**, der für MP2-Berechnungen optimiert wurde.

so weiter. Abschließend werden dann sämtliche primitiven s - und p -Orbitale dergestalt nach RAFFENETTI kontrahiert, daß sowohl HARTREE-FOCK-Berechnungen als auch CI-Berechnungen möglichst gute Resultate liefern. In Tabelle 2.2 sind die primitiven und kontrahierten Orbitale für eine Reihe von Basissätzen der cc-pVXZ -Familie (von engl. *correlation consistent polarized valence Xple zeta*) zusammengefaßt. Demnach umfaßt also etwa der Basissatz cc-pVTZ für die

Tabelle 2.1 Orbitale für einige Basissätze der cc-pVXZ -Familie.

Elemente	Basissatz	primitive Orbitale	kontrahierte Orbitale
H, He	cc-pVDZ	(4s1p)	[2s1p]
	cc-pVTZ	(6s2p1d)	[3s2p1d]
	cc-pVQZ	(7s3p2d1f)	[4s3p2d1f]
	cc-pV5Z	(8s4p3d2f1g)	[5s4p3d2f1g]
Li - Ne	cc-pVDZ	(9s4p1d)	[3s2p1d]
	cc-pVTZ	(10s5p2d1f)	[4s3p2d1f]
	cc-pVQZ	(12s6p3d2f1g)	[5s4p3d2f1g]
	cc-pV5Z	(14s8p4d3f2g1h)	[6s5p4d3f2g1h]
Na - Ar	cc-pVDZ	(12s8p1d)	[4s3p1d]
	cc-pVTZ	(15s9p2d1f)	[5s4p2d1f]
	cc-pVQZ	(16s11p3d2f1g)	[6s5p3d2f1g]
	cc-pV5Z	(20s12p4d3f2g1h)	[7s6p4d3f2g1h]

Elemente der zweiten Periode 18 primitive GAUSS-Orbitale, aus denen 10 kontrahierte Orbitale gebildet werden, für die Elemente der dritten Periode hingegen bereits 27 primitive GAUSS-Orbitale, aus denen insgesamt 12 kontrahierte Orbitale zusammengesetzt werden.

2.3 Literaturverzeichnis

- [1] W. KUTZELNIGG, **Einführung in die Theoretische Chemie, 2. Auflage**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1994).
- [2] W. J. HEHRE, L. RADOM, P. v. R. SCHLEYER, AND J. A. POPLE, **Ab Initio Molecular Orbital Theory**, John Wiley & Sons, New York (1986).
- [3] J. B. FORESMAN AND Æ. FRISCH, **Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 2nd edition**, Gaussian Inc., Pittsburgh (1996).
- [4] P. JENSEN, **Ab Initio Molekülorbitaltheorie, 5. Auflage**, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1993).
- [5] I. MILLS, T. CVITAŠ, K. HOMANN, N. KALLAY, AND K. KUCHITSU, **Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, 2nd edition**, Blackwell Scientific, Oxford (1993).
- [6] A. D. BECKE, **Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behaviour**, *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).
- [7] C. LEE, W. YANG, AND R. G. PARR, **Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density**, *Phys. Rev. B* **37**, 785–789 (1988).
- [8] C. MØLLER AND M. S. PLESSET, **Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems**, *Phys. Rev.* **46**, 618–622 (1934).
- [9] J. A. POPLE, M. HEAD-GORDON, AND K. RAGHAVACHARI, **Corrections to Correlation Energies Beyond Fourth Order Møller-Plesset (MP4) Perturbation Theory**.

- Contributions of Single, Double, and Triple Substitutions**, *Int. J. Quantum Chem.: Quantum Chem. Symp.* **22**, 377–382 (1988).
- [10] P. SAXE, D. J. FOX, AND H. F. SCHAEFER III, **The Shape-Driven Graphical Unitary Group Approach to the Electron Correlation Problem. Application to the Ethylene Molecule**, *J. Chem. Phys.* **77**, 5584–5592 (1982).
- [11] C. D. SHERILL AND H. F. SCHAEFER III, **Compact Variational Wave Functions Incorporating Limited Triple and Quadruple Substitutions**, *J. Phys. Chem.* **100**, 6069–6075 (1996).
- [12] J. ČÍZEK, **On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods**, *J. Chem. Phys.* **45**, 4256–4266 (1966).
- [13] J. A. POPLE, R. KRISHNAN, H. B. SCHLEGEL, AND J. S. BINKLEY, **Electron Correlation Theories and Their Application to the Study of Simple Reaction Potential Surfaces**, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 545–560 (1978).
- [14] R. J. BARTLETT AND G. D. PURVIS, **Many-Body Perturbation Theory, Coupled-Pair Many-Electron Theory, and the Importance of Quadrupole Excitations for the Correlation Problem**, *Int. J. Quantum Chem.* **14**, 561–581 (1978).
- [15] G. D. PURVIS AND R. J. BARTLETT, **A Full Coupled-Cluster Singles and Doubles Model: The Inclusion of Disconnected Triples**, *J. Chem. Phys.* **76**, 1910–1918 (1982).
- [16] G. E. SCUSERIA, C. L. JANSSEN, AND H. F. SCHAEFER, **An Efficient Reformulation of the Closed-Shell Coupled Cluster Single and Double Excitation (CCSD) Equations**, *J. Chem. Phys.* **89**, 7382–7387 (1988).
- [17] R. J. BARTLETT, **Coupled-Cluster Approach to Molecular Structure and Spectra: A Step toward Predictive Quantum Chemistry**, *J. Phys. Chem.* **93**, 1697–1708 (1989).
- [18] K. RAGHAVACHARI, G. W. TRUCKS, J. A. POPLE, AND M. HEAD-GORDON, **A Fifth-Order Perturbation Comparison of Electron Correlation Theories**, *Chem. Phys. Lett.* **157**, 479–483 (1989).
- [19] G. E. SCUSERIA AND T. J. LEE, **Comparison of Coupled-Cluster Methods which include the Effects of Connected Triple Excitations**, *J. Chem. Phys.* **93**, 5851–5855 (1990).
- [20] J. A. POPLE, M. HEAD-GORDON, AND K. RAGHAVACHARI, **Quadratic Configuration Interaction. A General Technique for Determining Electron Correlation Energies**, *J. Chem. Phys.* **87**, 5968–5975 (1987).
- [21] J. PALDUS, J. ČÍZEK, AND B. JEZIORSKI, **Coupled Cluster Approach or Quadratic Configuration Interaction?**, *J. Chem. Phys.* **90**, 4356–4362 (1989).
- [22] G. E. SCUSERIA AND H. F. SCHAEFER III, **Is Coupled Cluster Singles and Doubles (CCSD) more Computationally Intensive than Quadratic Configuration Interaction (QCISD)?**, *J. Chem. Phys.* **90**, 3700–3703 (1989).
- [23] K. RAGHAVACHARI, J. A. POPLE, E. S. REPLOGLE, AND M. HEAD-GORDON, **Fifth-Order Møller-Plesset Perturbation Theory: Comparison of Existing Correlation Methods and Implementation of New Methods Correct to Fifth Order**, *J. Phys. Chem.* **94**, 5579–5586 (1990).
- [24] R. C. RAFFENETTI, **General Contraction of Gaussian Atomic Orbitals: Core, Valence, Polarization, and Diffuse Basis Sets; Molecular Integral Evaluation**, *J. Chem. Phys.* **58**, 4452–4458 (1973).
- [25] T. H. DUNNING, **Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations**

- I. The Atoms Boron through Neon and Hydrogen**, *J. Chem. Phys.* **90**, 1007–1023 (1989).
- [26] R. A. KENDALL, T. H. DUNNING, AND R. J. HARRISON, **Electron Affinities for the First-Row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions**, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796–6806 (1992).
- [27] D. E. WOON AND T. H. DUNNING, **Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations III. The Atoms Aluminum through Argon**, *J. Chem. Phys.* **98**, 1358–1371 (1993).
- [28] D. E. WOON AND T. H. DUNNING, **Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations IV. Calculation of Static Electrical Response Energies**, *J. Chem. Phys.* **100**, 2975–2988 (1994).
- [29] D. E. WOON AND T. H. DUNNING, **Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations V. Core-Valence Basis Sets for Boron Through Neon**, *J. Chem. Phys.* **103**, 4572–4585 (1995).
- [30] A. K. WILSON, T. VAN MOURIK, AND T. H. DUNNING, **Gaussian Basis Sets for Use in Correlated Molecular Calculations VI. Sextuple Zeta Correlation Consistent Basis Sets for Boron through Neon**, *J. Mol. Struct.* **388**, 339–349 (1996).

Kapitel 3

ANMERKUNGEN ZUR THEORIE DER MOLEKÜLSPEKTREN

Indem sich quasilineares Verhalten auf experimenteller Ebene nur in rotationsaufgelösten Spektren wirklich erschließt, und da im Rahmen der vorliegenden Dissertation ausschließlich rotationsaufgelöste Spektren aufgenommen und analysiert wurden, erscheint es angebracht, in diesem Kapitel einige grundlegende, im Zusammenhang mit quasilinearem Verhalten wesentliche Aspekte der Theorie rotationsaufgelöster Molekülspektren herauszuarbeiten. Besonderes Gewicht wird hierbei gewinkelten Kettenmolekülen vom Typ des fast prolaten Kreisels mit Spiegelebene auf der einen und linearen Kettenmolekülen auf der anderen Seite zukommen, da diese gleichsam die harmonischen Grenzfälle eines quasilinearen Kettenmoleküls darstellen.

Nicht vergessen werden soll schließlich die Theorie der Kernhyperfeinaufspaltung, die eine überaus entscheidende Rolle bei der Analyse der α -Typ-Rotationsspektren der Halogenfulminate BrCNO und ClCNO gespielt hat.

3.1 Quantenmechanische Beschreibung des starren Rotators

In diesem Abschnitt soll zunächst in groben Zügen auf die quantenmechanische Beschreibung der Rotation, auf die Quantisierung des Drehimpulses eingegangen werden, wobei neben der betraglichen Quantelung insbesondere auch die räumliche Quantelung zu berücksichtigen sein wird. Davon ausgehend sollen die Matrixelemente der Hamilton-Operatoren verschiedener Typen von starren Rotatoren abgeleitet und interpretiert werden. Als Grundlage hierfür dienen im wesentlichen die Bücher von ATKINS [1], PAPOUŠEK und ALIEV [2] sowie GORDY und COOK [3].

3.1.1 Quantisierung des Drehimpulses

In einem beliebigen kartesischen Koordinatensystem u, v, w besteht zwischen den Komponenten der Vektoren \mathbf{l} des Drehimpulses und \mathbf{p} des linearen Impulses einer rotierenden Punktmasse die einfache Beziehung:

$$\begin{aligned}l_u &= vp_w - wp_v \\l_v &= wp_u - up_w \\l_w &= up_v - vp_u ,\end{aligned}\tag{3.1}$$

und beim Übergang zur Quantenmechanik läßt sich hieraus für die korrespondierenden Operatoren unmittelbar ableiten:

$$\begin{aligned}\hat{l}_u &= v\hat{p}_w - w\hat{p}_v \\ \hat{l}_v &= w\hat{p}_u - u\hat{p}_w \\ \hat{l}_w &= u\hat{p}_v - v\hat{p}_u .\end{aligned}\tag{3.2}$$

Als eines der grundlegenden Postulate der Quantenmechanik gelten für die Impulsoperatoren \hat{p}_u , \hat{p}_v und \hat{p}_w ferner die erstmals von HEISENBERG aufgestellten *Kommutations-Beziehungen*:

$$\begin{aligned}u\hat{p}_u - \hat{p}_u u &\equiv [u, \hat{p}_u] = i\hbar \\ v\hat{p}_v - \hat{p}_v v &\equiv [v, \hat{p}_v] = i\hbar \\ w\hat{p}_w - \hat{p}_w w &\equiv [w, \hat{p}_w] = i\hbar ,\end{aligned}\tag{3.3}$$

wobei \hbar den Quotienten des PLANCKschen Wirkungsquantums h durch 2π bezeichnet. Für den Kommutator der Operatoren \hat{l}_u und \hat{l}_v folgt hieraus durch einfache algebraische Umformungen:

$$\begin{aligned}[\hat{l}_u, \hat{l}_v] &= [(v\hat{p}_w - w\hat{p}_v), (w\hat{p}_u - u\hat{p}_w)] \\ &= [v\hat{p}_w, w\hat{p}_u] - [v\hat{p}_w, u\hat{p}_w] - [w\hat{p}_v, w\hat{p}_u] + [w\hat{p}_v, u\hat{p}_w] \\ &= v[\hat{p}_w, w]\hat{p}_u + u\hat{p}_v[\hat{p}_w, w] \\ &= i\hbar(-v\hat{p}_u + u\hat{p}_v) \\ &= i\hbar\hat{l}_w ,\end{aligned}\tag{3.4}$$

und analog erhält man:

$$\begin{aligned}[\hat{l}_v, \hat{l}_w] &= i\hbar\hat{l}_u \\ [\hat{l}_w, \hat{l}_u] &= i\hbar\hat{l}_v .\end{aligned}\tag{3.5}$$

Indem die drei Operatoren \hat{l}_u , \hat{l}_v und \hat{l}_w nicht miteinander kommutieren, können sie keinen gemeinsamen Satz von Eigenfunktionen haben. Letzten Endes bedeutet das, daß nur die Komponente des Drehimpulses in einer Achsenrichtung festgelegt werden kann, wohingegen die Komponenten des Drehimpulses in den beiden anderen Achsenrichtungen unbestimmt bleiben. Wie sich einfach zeigen läßt, kommutieren hingegen alle drei Operatoren mit dem Operator \hat{l}^2 des Quadrates des Drehimpulses, also einer skalaren Größe:

$$\begin{aligned}[\hat{l}_u, \hat{l}^2] &= 0 \\ [\hat{l}_v, \hat{l}^2] &= 0 \\ [\hat{l}_w, \hat{l}^2] &= 0 .\end{aligned}\tag{3.6}$$

Gleichzeitig mit einer Komponente des Drehimpulses läßt sich somit auch sein Betrag festlegen.

In der Matrix-Darstellung ergibt sich nunmehr folgende Konsequenz: Wählt man die Eigenfunktionen eines der drei Operatoren \hat{l}_u , \hat{l}_v oder \hat{l}_w als Basisfunktionen, so können in der Matrix des betreffenden Operators ebenso wie in der Matrix des Operators \hat{l}^2 nur Diagonalelemente von Null verschieden sein; beide Matrizen sind diagonal. Demhingegen müssen in den Matrizen der

beiden anderen Operatoren von Null verschiedene Außerdiagonalelemente auftreten. Wählt man die w -Achse als ausgezeichnete Achse, so kann man in der DIRACschen Notation zunächst ganz allgemein als Eigenwertgleichung für die betreffende Komponente des Drehimpulses formulieren:

$$\hat{l}_w |J, q\rangle = q\hbar |J, q\rangle, \quad (3.7)$$

und unter Verwendung der nach

$$\begin{aligned} \hat{l}^+ &= \hat{l}_u + i\hat{l}_v \\ \hat{l}^- &= \hat{l}_u - i\hat{l}_v \end{aligned} \quad (3.8)$$

definierten *Schrittoperatoren* \hat{l}^+ und \hat{l}^- läßt sich für die nichtverschwindenden Matrixelemente der oben eingeführten Operatoren ableiten:

$$\begin{aligned} \langle J, q | \hat{l}^2 | J, q \rangle &= J(J+1)\hbar^2 \\ \langle J, q | \hat{l}_u | J, q \pm 1 \rangle &= \pm i\frac{\hbar}{2} \sqrt{J(J+1) - q(q \pm 1)} \\ \langle J, q | \hat{l}_v | J, q \pm 1 \rangle &= \frac{\hbar}{2} \sqrt{J(J+1) - q(q \pm 1)} \\ \langle J, q | \hat{l}_w | J, q \rangle &= q\hbar. \end{aligned} \quad (3.9)$$

Für die Quantenzahl q gilt hierbei:

$$q = -J, -J+1, -J+2, \dots, +J-1, +J, \quad (3.10)$$

und für die Quantenzahl J findet man:

$$J = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots, \infty. \quad (3.11)$$

Die Bezeichnung *Schrittoperatoren* rührt daher, daß die Anwendung der Operatoren \hat{l}^+ und \hat{l}^- die Quantenzahl q um eins erhöht bzw. erniedrigt:

$$\begin{aligned} \hat{l}^+ |J, q\rangle &= +i\hbar \sqrt{J(J+1) - q(q+1)} |J, q+1\rangle \\ \hat{l}^- |J, q\rangle &= -i\hbar \sqrt{J(J+1) - q(q-1)} |J, q-1\rangle. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Anzumerken ist in diesem Zusammenhang noch, daß die Vorfaktoren in diesen Beziehungen wie auch in den in Gleichung (3.9) angegebenen Außerdiagonalelementen von der Phasenwahl für die Wellenfunktionen abhängen.

Für die folgenden Betrachtungen soll nun vom hypothetischen Fall eines um den eigenen Schwerpunkt rotierenden Systems aus einzelnen Punktmassen ausgegangen werden, die in ihrer relativen Lage zueinander fixiert sind. Zur umfassenden Beschreibung eines solchen *starren Rotators* sind zwei Koordinatensysteme erforderlich: ein nicht mitrotierendes, raumfestes Koordinatensystem X, Y, Z und ein mitrotierendes, systemfestes Koordinatensystem x, y, z . Wählt man in der üblichen Weise die raumfeste Z -Achse und die systemfeste z -Achse als ausgezeichnete Achsen,

so resultieren aus Gleichung (3.9) für den starren Rotator unmittelbar folgende Matrixelemente:

$$\begin{aligned}
\langle J, k, m | \hat{l}^2 | J, k, m \rangle &= J(J+1) \hbar^2 \\
\langle J, k, m | \hat{l}_X | J, k, m \pm 1 \rangle &= \frac{\hbar}{2} \sqrt{J(J+1) - m(m \pm 1)} \\
\langle J, k, m | \hat{l}_Y | J, k, m \pm 1 \rangle &= \mp i \frac{\hbar}{2} \sqrt{J(J+1) - m(m \pm 1)} \\
\langle J, k, m | \hat{l}_Z | J, k, m \rangle &= m \hbar \\
\langle J, k, m | \hat{l}_x | J, k \pm 1, m \rangle &= \pm i \frac{\hbar}{2} \sqrt{J(J+1) - k(k \pm 1)} \\
\langle J, k, m | \hat{l}_y | J, k \pm 1, m \rangle &= \frac{\hbar}{2} \sqrt{J(J+1) - k(k \pm 1)} \\
\langle J, k, m | \hat{l}_z | J, k, m \rangle &= k \hbar .
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Für die Quantenzahlen m und k gilt analog zur Quantenzahl q :

$$\begin{aligned}
m &= -J, -J+1, -J+2, \dots, +J-1, +J \\
k &= -J, -J+1, -J+2, \dots, +J-1, +J ,
\end{aligned} \tag{3.14}$$

wohingegen die Rotationsquantenzahl J jetzt symmetrieebedingt ausschließlich auf ganzzahlige Werte beschränkt bleibt:

$$J = 0, 1, 2, \dots, \infty . \tag{3.15}$$

Durch einfache Matrizenmultiplikation kann man weiterhin folgende Matrixelemente für die Operatoren \hat{l}_x^2 , \hat{l}_y^2 und \hat{l}_z^2 ableiten:

$$\begin{aligned}
\langle J, k, m | \hat{l}_x^2 | J, k, m \rangle &= \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - k^2] \\
\langle J, k, m | \hat{l}_x^2 | J, k \pm 2, m \rangle &= -\frac{\hbar^2}{4} \sqrt{[J(J+1) - k(k \pm 1)] \cdot [J(J+1) - (k \pm 1)(k \pm 2)]} \\
\langle J, k, m | \hat{l}_y^2 | J, k, m \rangle &= \frac{\hbar^2}{2} [J(J+1) - k^2] \\
\langle J, k, m | \hat{l}_y^2 | J, k \pm 2, m \rangle &= +\frac{\hbar^2}{4} \sqrt{[J(J+1) - k(k \pm 1)] \cdot [J(J+1) - (k \pm 1)(k \pm 2)]} \\
\langle J, k, m | \hat{l}_z^2 | J, k, m \rangle &= k^2 \hbar^2 .
\end{aligned} \tag{3.16}$$

Identifiziert man die mitrotierenden Koordinatenachsen x , y , z mit den Hauptträgheitsachsen a , b , c des starren Rotators, so ist seine klassische kinetische Energie E_{kin} unter Verwendung der Hauptträgheitsmomente I_a , I_b und I_c gegeben durch die einfache Beziehung:

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \left(\frac{l_a^2}{I_a} + \frac{l_b^2}{I_b} + \frac{l_c^2}{I_c} \right) . \tag{3.17}$$

Auch hier läßt sich der Übergang zur Quantenmechanik unmittelbar vollziehen und man erhält für den Hamilton-Operator \hat{H} :

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \left(\frac{\hat{l}_a^2}{I_a} + \frac{\hat{l}_b^2}{I_b} + \frac{\hat{l}_c^2}{I_c} \right) , \tag{3.18}$$

oder unter Verwendung der Rotationskonstanten A , B und C :

$$\hat{H} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(A \hat{l}_a^2 + B \hat{l}_b^2 + C \hat{l}_c^2 \right) . \tag{3.19}$$

Tabelle 3.1 Identifikation der mitrotierenden Koordinatenachsen x, y, z mit den Hauptträgheitsachsen a, b, c .

	I^r	II^r	III^r	I^l	II^l	III^l
x	b	c	a	c	a	b
y	c	a	b	b	c	a
z	a	b	c	a	b	c

Insgesamt gibt es sechs Möglichkeiten, die Achsen x, y und z mit den Achsen a, b und c zu identifizieren. Die hierfür gebräuchlichen Bezeichnungen können Tabelle 3.1 entnommen werden. In den beiden folgenden Abschnitten sollen nun die aus Gleichung (3.18) bzw. (3.19) resultierenden Matrixelemente für verschiedene Typen von starren Rotatoren abgeleitet werden.

3.1.2 Der symmetrische Rotator

Ein einfacher Spezialfall des starren Rotators ist der *symmetrische Kreisel*, bei dem zwei der drei Hauptträgheitsmomente identisch sind. Man unterscheidet *prolate Kreisel* mit $I_a < I_b = I_c$ oder $A > B = C$ und *oblate Kreisel* mit $I_a = I_b < I_c$ oder $A = B > C$. Von besonderem Interesse sind hier *axialsymmetrische Kreisel*, die eine mindestens dreizählige Drehachse aufweisen. Für gewöhnlich wählt man diese als z -Achse, so daß im prolaten Fall die a -Achse, im oblaten Fall die c -Achse mit der z -Achse zusammenfällt. Für den Hamilton-Operator eines prolaten Kreisels gilt damit:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{2\pi} \cdot \hat{H} &= A\hat{l}_a^2 + B \left(\hat{l}_b^2 + \hat{l}_c^2 \right) \\ &= B\hat{l}^2 + (A - B)\hat{l}_a^2 \end{aligned} \quad (3.20)$$

und entsprechend für den Hamilton-Operator eines oblaten Kreisels:

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{2\pi} \cdot \hat{H} &= B \left(\hat{l}_a^2 + \hat{l}_b^2 \right) + C\hat{l}_c^2 \\ &= B\hat{l}^2 + (C - B)\hat{l}_c^2 . \end{aligned} \quad (3.21)$$

Durch Vergleich mit Gleichung (3.13) und (3.16) ergeben sich für einen prolaten Kreisel mit den Eigenfunktionen des Operators $\hat{l}_z = \hat{l}_a$ als Basis folgende nichtverschwindende Matrixelemente:

$$\langle J, k, m | \hat{H} | J, k, m \rangle / \hbar = BJ(J+1) + (A - B)k^2 , \quad (3.22)$$

und für einen oblaten Kreisel erhält man mit den Eigenfunktionen des Operators $\hat{l}_z = \hat{l}_c$ als Basis:

$$\langle J, k, m | \hat{H} | J, k, m \rangle / \hbar = BJ(J+1) + (C - B)k^2 . \quad (3.23)$$

Indem keine nichtverschwindenden Außerdiagonalelemente auftreten, sind die Eigenfunktionen des Operators \hat{l}_z also gleichzeitig auch Eigenfunktionen des Hamilton-Operators \hat{H} des symmetrischen Kreisels. Man bezeichnet diese Funktionen daher auch einfach als Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels. Ferner geht aus den Gleichungen (3.22) und (3.23) unmittelbar hervor, daß die Matrixelemente nur vom Betrag der Quantenzahl k abhängen, und mithin sind alle Energieniveaus mit $|k| > 0$ zweifach entartet.

Ein *linearer Kreisel* läßt sich als Spezialfall eines prolaten Kreisels auffassen, in dem das Trägheitsmoment I_a gegen Null, die Rotationskonstante A also gegen unendlich geht. Die Quantenzahl k muß folglich den Wert Null annehmen, und mithin erhält man:

$$\langle J, m | \hat{H} | J, m \rangle / h = BJ(J+1) . \quad (3.24)$$

3.1.3 Der asymmetrische Rotator

Im allgemeinen Fall werden sich die Hauptträgheitsmomente I_a , I_b und I_c eines starren Rotators voneinander unterscheiden; man spricht dann von einem *asymmetrischen Kreisel*. Zur Quantifizierung der Asymmetrie wurde 1932 von RAY ein Asymmetrie-Parameter κ definiert nach [4]:

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} . \quad (3.25)$$

In einem prolaten Kreisel nimmt κ den Wert -1 an, in einem oblaten Kreisel den Wert $+1$. Unter Verwendung dieses Parameters kann man für den Hamilton-Operator eines asymmetrischen Kreisels schreiben:

$$\frac{h}{\pi} \cdot \hat{H} = (A + C) \hat{l}^2 + (A - C) \hat{H}_\kappa , \quad (3.26)$$

wobei für den reduzierten Hamilton-Operator \hat{H}_κ gilt:

$$\hat{H}_\kappa = \hat{l}_a^2 + \kappa \hat{l}_b^2 - \hat{l}_c^2 . \quad (3.27)$$

Wählt man die Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels als Basisfunktionen, so erzeugt der erste Summand in Gleichung (3.26) nur diagonale Matrixelemente der Form:

$$\langle J, k, m | (A + C) \hat{l}^2 | J, k, m \rangle = (A + C) J(J+1) \hbar^2 \quad (3.28)$$

und bedarf daher keiner näheren Erläuterung. Für den reduzierten Hamilton-Operator \hat{H}_κ findet man hingegen neben diagonalen Matrixelementen der Form:

$$\langle J, k, m | \hat{H}_\kappa | J, k, m \rangle = F [J(J+1) - k^2] + Gk^2 \quad (3.29)$$

auch außerdiagonale Matrixelemente der Form:

$$\langle J, k, m | \hat{H}_\kappa | J, k \pm 2, m \rangle = \frac{1}{2} H \sqrt{[J(J+1) - k(k \pm 1)] \cdot [J(J+1) - (k \pm 1)(k \pm 2)]} . \quad (3.30)$$

Die explizite Form der Koeffizienten F , G und H hängt davon ab, in welcher Weise die Achsen x , y und z mit den Achsen a , b und c identifiziert werden, sprich ob man die Eigenfunktionen eines prolaten Kreisels oder diejenigen eines oblaten Kreisels als Basisfunktionen wählt. Eine Zusammenfassung kann Tabelle 3.2 entnommen werden. Zweckmäßigerweise wird man für einen fast prolaten Kreisel mit einem RAYschen Asymmetrie-Parameter nahe -1 die Eigenfunktionen eines prolaten Kreisels, für einen fast oblaten Kreisel mit einem RAYschen Asymmetrie-Parameter nahe $+1$ die Eigenfunktionen eines oblaten Kreisels als Basisfunktionen verwenden, da die außerdiagonalen Matrixelemente dann jeweils möglichst klein werden.

Tabelle 3.2 Die Koeffizienten F , G und H des reduzierten Hamilton-Operators \hat{H}_κ nach RAY in Abhängigkeit von der Achsenwahl.

	I^r	II^r	III^r	I^l	II^l	III^l
F	$\frac{1}{2}(\kappa - 1)$	0	$\frac{1}{2}(\kappa + 1)$	$\frac{1}{2}(\kappa - 1)$	0	$\frac{1}{2}(\kappa + 1)$
G	1	κ	-1	1	κ	-1
H	$-\frac{1}{2}(\kappa + 1)$	1	$\frac{1}{2}(\kappa - 1)$	$\frac{1}{2}(\kappa + 1)$	1	$-\frac{1}{2}(\kappa - 1)$

Die aus Gleichung (3.26) resultierenden Energieniveaus eines asymmetrischen Kreisels und ihre Korrelation mit den Energieniveaus der Grenzfälle des prolaten und des oblaten Kreisels sind in Abbildung 3.1 graphisch dargestellt. Wie man leicht sieht, ist die oben für den symmetrischen Kreisel gefundene zweifache Entartung der Energieniveaus mit $|k| > 0$ im asymmetrischen Kreisel aufgehoben; es kommt zur Asymmetrie-Aufspaltung. Die Indizierung der Energieniveaus eines asymmetrischen Kreisels erfolgt zumeist nach KING, HAINER und CROSS in der Form $J_{k_a k_c}$, wobei k_a und k_c die Beträge der Quantenzahlen k der korrespondierenden Energieniveaus des prolaten bzw. des oblaten Grenzfalles sind [5]. In Abbildung 3.1 ist die etwas kürzere Notation J_τ verwendet, wobei die pseudo-Quantenzahl τ definiert ist nach $\tau = k_a - k_c$.

Bezeichnet man die Matrixelemente des Hamilton-Operators \hat{H} bzw. \hat{H}_κ mit den Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels als Basis symbolisch mit $E_{kk'}$, so erhält man etwa für $J = 2$ folgende Matrix \mathbf{M} :

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} E_{22} & 0 & E_{02} & 0 & 0 \\ 0 & E_{11} & 0 & E_{-11} & 0 \\ E_{02} & 0 & E_{00} & 0 & E_{02} \\ 0 & E_{-11} & 0 & E_{11} & 0 \\ 0 & 0 & E_{02} & 0 & E_{22} \end{pmatrix}. \quad (3.31)$$

Obige Matrix läßt sich erheblich vereinfachen, wenn man stattdessen symmetrieadaptierte Basisfunktionen nach WANG verwendet [6, 7]. Diese sind als Linearkombinationen der Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} |J, k, m\rangle^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} \left[(-1)^\beta |J, k, m\rangle + (-1)^\gamma |J, -k, m\rangle \right] \\ |J, 0, m\rangle^\dagger &= (-1)^\beta |J, 0, m\rangle, \end{aligned} \quad (3.32)$$

wobei γ den Wert 0 oder 1 annehmen kann und β das Maximum von k und m bezeichnet. Durch die WANG-Transformation wird die Matrix \mathbf{M} in eine Blockdiagonalmatrix aus vier Submatrizen \mathbf{E}^+ , \mathbf{E}^- , \mathbf{O}^+ und \mathbf{O}^- überführt. Für die einzelnen Submatrizen findet man:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^+ &= \begin{pmatrix} E_{00} & \sqrt{2}E_{02} \\ \sqrt{2}E_{02} & E_{22} \end{pmatrix} \\ \mathbf{E}^- &= E_{22} \\ \mathbf{O}^+ &= E_{11} + E_{-11} \\ \mathbf{O}^- &= E_{11} - E_{-11}. \end{aligned} \quad (3.33)$$

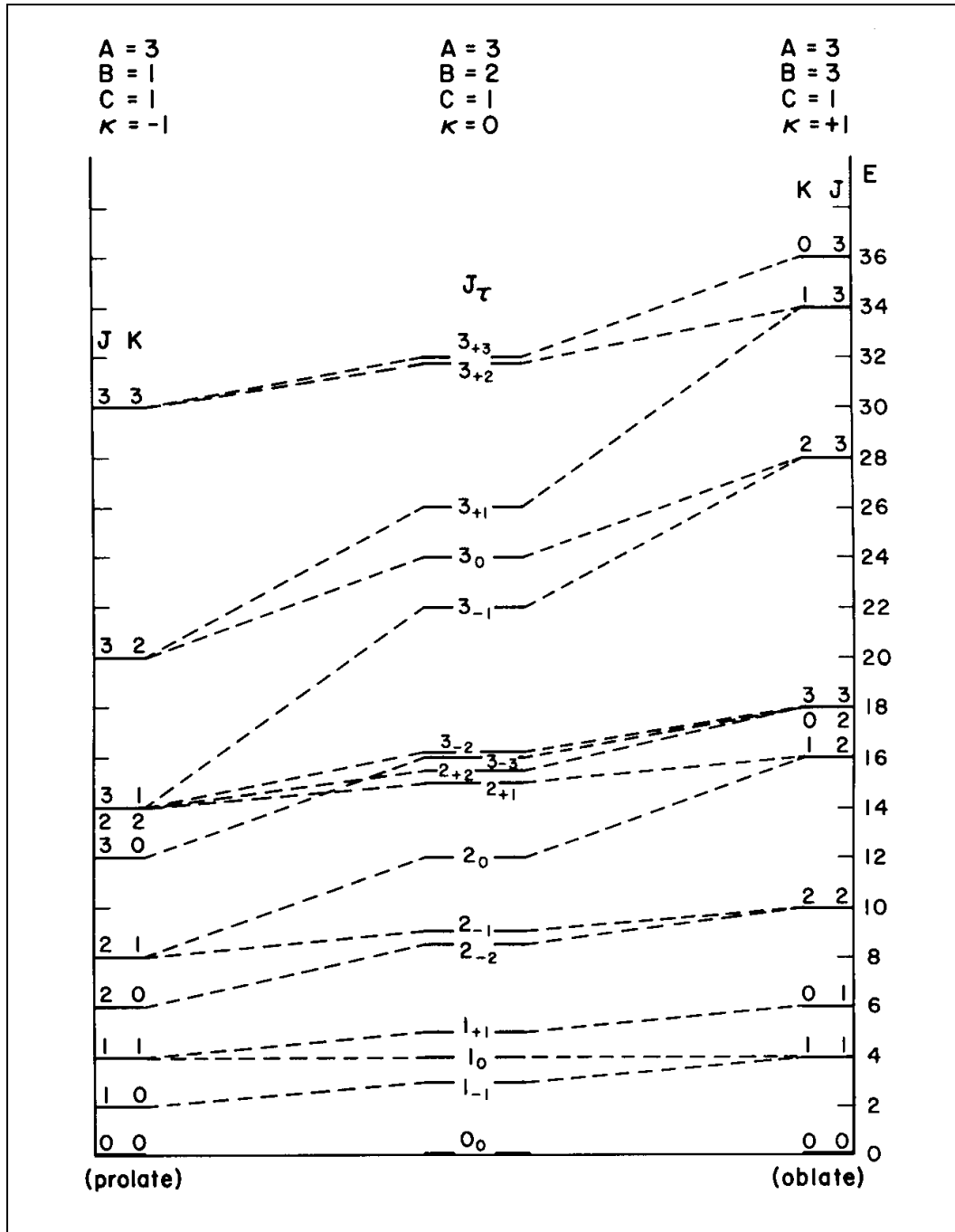


Abbildung 3.1 Energieniveaus eines asymmetrischen Kreisels in Korrelation mit den Energieniveaus eines prolates und eines oblates Kreisels. Anstelle der Notation $J_{k_a k_c}$ ist hier die Notation J_τ verwendet. Entnommen aus [3].

Geht man vom prolates Grenzfall aus, so kann man demnach die Aufspaltung zwischen den Energieniveaus 2_{20} und 2_{21} so interpretieren, daß die Matrixelemente E_{02} zu einer notwendigen Resonanz zwischen den Energieniveaus 2_{20} und 2_{02} führen. Demhingegen wird durch die Matrixelemente E_{-11} eine notwendige Resonanz zwischen den Energieniveaus 2_{11} und 2_{12} vermittelt, die unmittelbar in einer symmetrischen Aufspaltung der beiden Energieniveaus resultiert.

Eine Alternative zur Reduktion nach RAY stellt für fast prolates oder fast oblates Kreisel die Reduktion nach WANG dar [6]. Für einen fast prolates Kreisel ist der WANGsche Asymmetrie-

Parameter b_p definiert nach:

$$b_p = \frac{C - B}{2A - B - C} , \quad (3.34)$$

und mithin besteht zum RAYschen Asymmetrie-Parameter κ die Beziehung:

$$b_p = \frac{\kappa + 1}{\kappa - 3} . \quad (3.35)$$

Der Parameter b_p bewegt sich zwischen 0 für einen prolaten Kreisel und -1 für einen oblaten Kreisel. Definiert man nun einen reduzierten Hamilton-Operator \hat{H}_{b_p} nach:

$$\hat{H}_{b_p} = \hat{l}_a^2 + b_p \left(\hat{l}_c^2 - \hat{l}_b^2 \right) , \quad (3.36)$$

so läßt sich für den Hamilton-Operator eines asymmetrischen Kreisels formulieren:

$$\frac{\hbar}{2\pi} \cdot \hat{H} = \frac{1}{2} (B + C) \hat{l}^2 + \left[A - \frac{1}{2} (B + C) \right] \hat{H}_{b_p} . \quad (3.37)$$

Mit den Eigenfunktionen eines prolaten Kreisels als Basisfunktionen ergeben sich daraus als diagonale Matrixelemente:

$$\langle J, k, m | \hat{H} | J, k, m \rangle / \hbar = \frac{1}{2} (B + C) J(J + 1) + \left[A - \frac{1}{2} (B + C) \right] k^2 \quad (3.38)$$

und zusätzlich als außerdiagonale Matrixelemente:

$$\begin{aligned} \langle J, k, m | \hat{H} | J, k \pm 2, m \rangle / \hbar = & \frac{1}{4} (C - B) \\ & \cdot \sqrt{[J(J + 1) - k(k \pm 1)] \cdot [J(J + 1) - (k \pm 1)(k \pm 2)]} . \end{aligned} \quad (3.39)$$

Wie man leicht sieht, sind die diagonalen Matrixelemente im Prinzip identisch mit den in Gleichung (3.22) für einen prolaten Kreisel angegebenen, und mithin beschreiben die außerdiagonalen Matrixelemente die Asymmetrie-Aufspaltung. Eine quantitative Behandlung ergibt für die Aufspaltung Δ_A näherungsweise:

$$\Delta_A = \frac{(C - B) b_p^{|k|-1}}{2 \cdot 8^{|k|-1} [(|k| - 1)!]^2} \cdot \frac{(J + |k|)!}{(J - |k|)!} , \quad (3.40)$$

und für die Aufspaltung der $|k| = 1$ -Niveaus insbesondere folgt unmittelbar:

$$\Delta_A^{(|k|=1)} = \frac{1}{2} (C - B) J(J + 1) . \quad (3.41)$$

Anzumerken ist an dieser Stelle noch, daß die Aufspaltung der $|k| = 1$ -Niveaus etwa proportional zu J^2 ist, die der $|k| = 2$ -Niveaus hingegen bereits proportional zu J^4 , wobei allerdings die Proportionalitätskonstante erheblich kleiner ist.

Für strahlungsinduzierte Übergänge zwischen den Energieniveaus eines polaren asymmetrischen Kreisels gilt hinsichtlich der Rotationsquantenzahl J grundsätzlich:

$$\Delta J = 0, \pm 1 , \quad (3.42)$$

wohingegen die Auswahlregeln für die pseudo-Quantenzahlen k_a und k_c von der Orientierung des Dipolmoments $\boldsymbol{\mu}$ abhängen. Bezeichnet man die Komponenten des Dipolmomentes in Richtung der Hauptträgheitsachsen mit μ_a , μ_b und μ_c , so gilt:

$$\begin{aligned} \mu_a \neq 0 : & \quad \Delta k_a = 0, \pm 2, \dots & \quad \Delta k_c = \pm 1, \pm 3, \dots \\ \mu_b \neq 0 : & \quad \Delta k_a = \pm 1, \pm 3, \dots & \quad \Delta k_c = \pm 1, \pm 3, \dots \\ \mu_c \neq 0 : & \quad \Delta k_a = \pm 1, \pm 3, \dots & \quad \Delta k_c = 0, \pm 2, \dots , \end{aligned} \quad (3.43)$$

wobei Änderungen von mehr als ± 1 allerdings nur in stark asymmetrischen Kreisel relevant sind. Im Fall eines fast prolatsen Kreisel faßt man diejenigen Übergänge, die in der Änderung der Rotationsquantenzahl J , in der Änderung der pseudo-Quantenzahl k_a und in deren Wert im Ausgangsniveau übereinstimmen, zu *Zweigen* zusammen, die in der Form $\Delta^{k_a} \Delta J_{k_a''}$ indiziert werden. Hierbei werden für die Änderung der Rotationsquantenzahl statt der Zahlen -1 bis $+1$ die Großbuchstaben P bis R verwendet, für die Änderung der pseudo-Quantenzahl die Kleinbuchstaben p bis r . Entsprechendes gilt im Fall eines fast oblaten Kreisels hinsichtlich der pseudo-Quantenzahl k_c .

3.2 Gewinkelte Kettenmoleküle als rotierende Systeme

Auf der Grundlage des Buches von PAPOUŠEK und ALIEV [2] soll in diesem Abschnitt zunächst allgemein die Ableitung des Hamilton-Operators eines nichtlinearen Moleküls zusammengefaßt werden. Aufbauend auf dem vorangegangenen Abschnitt soll danach insbesondere auf die resultierenden Matrixelemente der Rotation eingegangen werden. Abschließend soll am Beispiel der Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 das a -Typ-Rotationsspektrum eines gewinkelten Kettenmoleküls vom Typ des fast prolatsen Kreisels mit Spiegelebene diskutiert werden.

3.2.1 Der Hamilton-Operator eines nichtlinearen Moleküls

Wählt man eine Kernkonfiguration eines nichtlinearen Moleküls als Referenzkonfiguration und definiert über diese ein molekülfestes Koordinatensystem x, y, z , so kann man für die klassische kinetische Energie des vibrierenden und rotierenden Moleküls schreiben:

$$2T = \sum_{\alpha, \beta} I_{\alpha\beta} \omega_\alpha \omega_\beta + 2\omega \sum_{i=1}^N m_i (\mathbf{d}_i \times \dot{\mathbf{d}}_i) + 2m_e \omega \sum_{j=1}^{N_e} (\mathbf{r}_j \times \dot{\mathbf{r}}_j) + \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{d}}_i^2 + m_e \sum_{j=1}^{N_e} \dot{\mathbf{r}}_j^2. \quad (3.44)$$

Der erste Term, in dem die Parameter α und β jeweils von x bis z laufen, beschreibt mit $I_{\alpha\alpha}$ als momentanen Trägheitsmomenten, $I_{\alpha\beta}$ als momentanen Trägheitsprodukten und ω_α als Komponenten der Winkelgeschwindigkeit die Rotationsenergie des Moleküls. Der zweite Term erfaßt die Wechselwirkung zwischen der Rotation und der Vibration der N Kerne, die sich mit Massen m_i in Positionen \mathbf{d}_i relativ zu ihrer Referenzposition befinden, und entsprechend erfaßt der dritte Term die Wechselwirkung zwischen der Rotation und der Bewegung der N_e Elektronen, die sich mit einer Masse m_e in Positionen \mathbf{r}_j befinden. Der vorletzte Term beschreibt die kinetische Energie der Kernvibration, und der letzte die kinetische Energie der Elektronenbewegung.

Drückt man die kinetische Energie des Moleküls nicht als Funktion von Orten und Geschwindigkeiten, sondern als Funktion von Impulsen aus, so gelangt man letztlich zu:

$$2T = \sum_{k=1}^{3N-6} P_k^2 + \frac{1}{m_e} \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{\alpha} p_{j\alpha}^2 + \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta} (J_\alpha - p_\alpha - \Pi_\alpha) (J_\beta - p_\beta - \Pi_\beta). \quad (3.45)$$

Hierin bezeichnet P_k den mit der k ten Normalschwingung der Kerne verbundenen linearen Impuls, und p_{jx} , p_{jy} und p_{jz} sind die Komponenten des linearen Impulses des j ten Elektrons. Analog sind J_x , J_y und J_z die Komponenten des Gesamtdrehimpulses, p_x , p_y und p_z die Komponenten des schwingungsinduzierten Drehimpulses und Π_x , Π_y und Π_z die Komponenten des

elektronischen Drehimpulses. Die Matrixelemente $\mu_{\alpha\beta}$ ergeben sich durch Inversion aus den Matrixelementen $I'_{\alpha\beta}$, und diese reduzierten Trägheitsmomente und -produkte errechnen sich aus den momentanen Trägheitsmomenten und -produkten nach:

$$\begin{aligned} I'_{\alpha\alpha} &= I_{\alpha\alpha} - \sum_{k,l,m} \zeta_{km}^{\alpha} \zeta_{lm}^{\alpha} Q_k Q_l - m_e \sum_{j=1}^{N_e} (r_{j\beta}^2 + r_{j\gamma}^2) \\ I'_{\alpha\beta} &= I_{\alpha\alpha} - \sum_{k,l,m} \zeta_{km}^{\alpha} \zeta_{lm}^{\beta} Q_k Q_l + m_e \sum_{j=1}^{N_e} r_{j\alpha} r_{j\beta} . \end{aligned} \quad (3.46)$$

Die Variablen ζ bezeichnen hierin die Coriolis-Kopplungsfaktoren, die Variablen Q die Normalkoordinaten.

Nach PODOLSKY [8] kann man aus Gleichung (3.45) folgende Operatorengleichung ableiten:

$$\begin{aligned} 2\hat{T} &= \sum_{k=1}^{3N-6} \mu^{1/4} \hat{P}_k \mu^{-1/2} \hat{P}_k \mu^{1/4} + \frac{1}{m_e} \sum_{j=1}^{N_e} \sum_{\alpha} \hat{p}_{j\alpha}^2 \\ &+ \sum_{\alpha,\beta} \mu^{1/4} (\hat{J}_{\alpha} - \hat{p}_{\alpha} - \hat{\Pi}_{\alpha}) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-1/2} (\hat{J}_{\beta} - \hat{p}_{\beta} - \hat{\Pi}_{\beta}) \mu^{1/4} , \end{aligned} \quad (3.47)$$

wobei μ für die Determinante der Matrixelemente $\mu_{\alpha\beta}$ steht. Für den quantenmechanischen Hamilton-Operator ergibt sich daraus nach weiteren Umformungen schließlich:

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_{\alpha} - \hat{p}_{\alpha}) (\hat{J}_{\beta} - \hat{p}_{\beta}) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \hat{P}_k^2 - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} \\ &+ \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta} \hat{\Pi}_{\alpha} \hat{p}_{\beta} - \frac{1}{2} \prod_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta} \hat{\Pi}_{\alpha} (2\hat{J}_{\beta} - \hat{\Pi}_{\beta}) \\ &+ \frac{1}{2m_e} \sum_{j,\alpha} \hat{p}_{j\alpha}^2 + V(r, Q) , \end{aligned} \quad (3.48)$$

wobei die potentielle Energie $V(r, Q)$ sowohl von den Koordinaten der Elektronen als auch von den Normalkoordinaten der Kerne abhängt. Im Rahmen der BORN-OPPENHEIMER-Separation läßt sich dieser Hamilton-Operator näherungsweise in einen Hamilton-Operator der Elektronenbewegung und einen Hamilton-Operator der Kernbewegung aufspalten, und für letzteren erhält man:

$$\hat{H}_{(\text{Kern})} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \mu_{\alpha\beta} (\hat{J}_{\alpha} - \hat{p}_{\alpha}) (\hat{J}_{\beta} - \hat{p}_{\beta}) + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-6} \hat{P}_k^2 - \frac{\hbar^2}{8} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha} + V(Q) . \quad (3.49)$$

Üblicherweise wird man die Referenzkonfiguration so wählen, daß sie mit der Gleichgewichtskonfiguration übereinstimmt, also mit derjenigen Kernkonfiguration, in der die potentielle Energie $V(Q)$ ein Minimum annimmt.

3.2.2 Entwicklung und Reduktion des Hamilton-Operators

Entwickelt man die Matrixelemente $\mu_{\alpha\beta}$ und die potentielle Energie $V(Q)$ um die Gleichgewichtskonfiguration in eine TAYLOR-Reihe der Normalkoordinaten Q_k , so geht der Hamilton-Operator der Kernbewegung über in eine Summe aus Operatoren \hat{H}_{mn} m ter Potenz in den Vibrationsoperatoren und n ter Potenz in den Rotationsoperatoren:

$$\hat{H} = \hbar \sum_{m,n} \hat{H}_{mn} . \quad (3.50)$$

Für die ersten Summanden erhält man explizit:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{20} &= \frac{1}{2} \sum_k \nu_k (\hat{p}_k^2 + q_k^2) \\
\hat{H}_{30} &= \frac{1}{6} \sum_{l,m,n} k_{lmn} q_l q_m q_n \\
\hat{H}_{40} &= \frac{1}{24} \sum_{k,l,m,n} k_{klmn} q_k q_l q_m q_n + \sum_{\alpha} B_{\alpha} \hat{p}_{\alpha}^2 \\
\hat{H}_{21} &= -2 \sum_{k,l} (\nu_l / \nu_k)^{1/2} q_k \hat{p}_l \sum_{\alpha} B_{\alpha} \zeta_{kl}^{\alpha} \hat{l}_{\alpha} \\
\hat{H}_{02} &= \sum_{\alpha} B_{\alpha} \hat{l}_{\alpha}^2 \\
\hat{H}_{12} &= \sum_{\alpha,\beta} \sum_k B_k^{\alpha,\beta} q_k \hat{l}_{\alpha} \hat{l}_{\beta} \\
\hat{H}_{22} &= \frac{3}{8} \sum_{\alpha,\beta,\gamma} \sum_{k,l} B_{\gamma}^{-1} (B_k^{\alpha\gamma} B_l^{\gamma\beta} + B_l^{\alpha\gamma} B_k^{\gamma\beta}) q_k q_l \hat{l}_{\alpha} \hat{l}_{\beta} .
\end{aligned} \tag{3.51}$$

Hierin sind die Normalkoordinaten Q_k und ihre konjugierten Impulsoperatoren \hat{P}_k durch dimensionslose Normalkoordinaten q_k und deren konjugierte Impulsoperatoren \hat{p}_k ersetzt. Die kubischen und quartischen Kraftkonstanten k_{lmn} und k_{klmn} sind folglich definiert nach:

$$\begin{aligned}
k_{lmn} &= \frac{1}{h} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial q_l \partial q_m \partial q_n} \right)_0 \\
k_{klmn} &= \frac{1}{h} \left(\frac{\partial^4 V}{\partial q_k \partial q_l \partial q_m \partial q_n} \right)_0 ,
\end{aligned} \tag{3.52}$$

und für die Ableitungen $B_k^{\alpha,\beta}$ gilt:

$$B_k^{\alpha,\beta} = \frac{\hbar^2}{2h} \left(\frac{\partial \mu_{\alpha\beta}}{\partial q_k} \right)_0 . \tag{3.53}$$

Schließlich bezeichnet ν_k die harmonische Frequenz der k ten Normalschwingung, und B_x , B_y und B_z sind die Rotationskonstanten der Gleichgewichtskonfiguration. Damit lassen sich die einzelnen Summanden wie folgt interpretieren: \hat{H}_{20} beschreibt einen harmonischen Oszillator, \hat{H}_{30} und \hat{H}_{40} erfassen die Anharmonizität der Normalschwingungen. \hat{H}_{02} beschreibt einen starren Rotator, \hat{H}_{12} und \hat{H}_{22} erfassen die Zentrifugalverzerrung und \hat{H}_{21} erfaßt die Coriolis-Kopplung zwischen Vibration und Rotation. Für typische gewinkelte Moleküle konvergieren die Reihenentwicklungen von $\mu_{\alpha\beta}$ und $V(Q)$ sehr schnell, und bereits dieser minimale Satz von Summanden ist ausreichend, um zu einer zufriedenstellenden Beschreibung der Energieniveaus zu gelangen.

Nach Kontakttransformation ergibt sich aus den Operatoren \hat{H}_{20} , \hat{H}_{30} und \hat{H}_{40} als effektiver Hamilton-Operator für die Vibration eines nichtlinearen Moleküls:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{\text{vib}} &= \frac{1}{2} \sum_k \nu_k (\hat{p}_k^2 + q_k^2) + \frac{1}{24} \sum_{k,l,m,n} k_{klmn} q_k q_l q_m q_n \\
&\quad - \frac{1}{8} \sum_{k,l,m,n,r} k_{knr} k_{klm} \frac{2\nu_k \nu_l \nu_m q_n q_r \hat{p}_l \hat{p}_m + \nu_k (\nu_l^2 + \nu_m^2 - \nu_k^2) q_l q_m q_n q_r}{(\nu_k + \nu_l + \nu_m)(-\nu_k + \nu_l + \nu_m)(\nu_k - \nu_l + \nu_n)(\nu_k + \nu_l - \nu_m)} + \sum_{\alpha} B_{\alpha} \hat{p}_{\alpha}^2 .
\end{aligned} \tag{3.54}$$

In Frequenzeinheiten folgt für die Vibrationsenergie eines Moleküls vom Typ des asymmetrischen Kreisels, in dem nur nichtentartete Normalschwingungen auftreten:

$$E_{\text{vib}} = \sum_s \nu_s \left(v_s + \frac{1}{2} \right) + \sum_{s \geq s'} x_{ss'} \left(v_s + \frac{1}{2} \right) \left(v_{s'} + \frac{1}{2} \right) , \tag{3.55}$$

Die Konstanten $x_{ss'}$ sind komplizierte Funktionen der Kraftkonstanten und der harmonischen Frequenzen ν_s , deren explizite Form jedoch für die weiteren Betrachtungen nicht weiter relevant ist. Etwas komplexer sind die Verhältnisse im Fall eines Moleküls vom Typ des axialsymmetrischen Kreisel, in dem neben nichtentarteten auch zweifach entartete Normalschwingungen auftreten, da hier die in der Quantenzahl k erfaßte Komponente des Drehimpulses in Richtung der z -Achse nicht mehr rein rotatorisch ist, sondern auch Beiträge durch schwingungsinduzierte Drehimpulse beinhaltet, die in zusätzlichen Quantenzahlen l_t erfaßt sind. Zu den zugehörigen Vibrationsquantenzahlen v_t besteht die Beziehung:

$$l_t = -v_t, -v_t + 2, \dots, v_t - 2, v_t, \quad (3.56)$$

und für die Vibrationsenergie erhält man:

$$\begin{aligned} E_{\text{vib}} = & \sum_s \nu_s (v_s + \frac{1}{2}) + \sum_{s \geq s'} x_{ss'} (v_s + \frac{1}{2})(v_{s'} + \frac{1}{2}) \\ & + \sum_t \nu_t (v_t + 1) + \sum_{t \geq t'} x_{tt'} (v_t + 1)(v_{t'} + 1) \\ & + \sum_{s,t} x_{st} (v_s + \frac{1}{2})(v_t + 1) + \sum_{t \geq t'} g_{tt'} l_t l_{t'} . \end{aligned} \quad (3.57)$$

Sind insbesondere zwei zweifach entartete Normalschwingungen gleichzeitig angeregt, so sind zusätzlich noch Außerdiagonalelemente der Form:

$$\begin{aligned} \langle l_t, l_{t'} | \hat{H}_{\text{vib}} | l_t \pm 2, l_{t'} \mp 2 \rangle \\ = r_{tt'} \sqrt{(v_t + l_t + 1 \pm 1)(v_t - l_t + 1 \mp 1)(v_{t'} + l_{t'} + 1 \pm 1)(v_{t'} - l_{t'} + 1 \mp 1)} \end{aligned} \quad (3.58)$$

zu berücksichtigen. Die in diesen Matrixelementen zum Ausdruck kommende vibratorische l -Typ-Verdopplung läßt sich so interpretieren, daß etwa die Oszillation einer zweidimensionalen Knickschwingung nicht mehr in einem isotropen Kraftfeld erfolgt, sobald eine weitere zweidimensionale Knickschwingung angeregt ist.

Weiterhin erhält man nach einer Reihe aufwendiger Transformationen und Umformungen, die hier nicht im Detail nachvollzogen werden können, aus den Operatoren in Gleichung (3.51) in der Schreibweise eines zylindrischen Tensors schließlich folgenden effektiven Hamilton-Operator für die Rotation eines nichtlinearen Moleküls:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{rot}} = & \left\{ \tilde{B}_{200} \hat{l}^2 + \tilde{B}_{020} \hat{l}_z^2 + \tilde{T}_{400} (\hat{l}^2)^2 + \tilde{T}_{220} \hat{l}^2 \hat{l}_z^2 + \tilde{T}_{040} \hat{l}_z^4 \right. \\ & \left. + \tilde{\Phi}_{600} (\hat{l}^2)^3 + \tilde{\Phi}_{420} (\hat{l}^2)^2 \hat{l}_z^2 + \tilde{\Phi}_{240} \hat{l}^2 \hat{l}_z^4 + \tilde{\Phi}_{060} \hat{l}_z^6 \right\} \\ & + \frac{1}{2} \left[\left(\tilde{B}_{002} + \tilde{T}_{202} \hat{l}^2 + \tilde{T}_{022} \hat{l}_z^2 + \tilde{\Phi}_{402} (\hat{l}^2)^2 + \tilde{\Phi}_{222} \hat{l}^2 \hat{l}_z^2 + \tilde{\Phi}_{042} \hat{l}_z^4 \right), \left(\hat{l}_+^2 + \hat{l}_-^2 \right) \right]_+ \\ & + \frac{1}{2} \left[\left(\tilde{T}_{004} + \tilde{\Phi}_{204} \hat{l}^2 + \tilde{\Phi}_{024} \hat{l}_z^2 \right), \left(\hat{l}_+^4 + \hat{l}_-^4 \right) \right]_+ \\ & + \tilde{\Phi}_{006} \left(\hat{l}_+^6 + \hat{l}_-^6 \right) , \end{aligned} \quad (3.59)$$

wobei $[\hat{A}, \hat{B}]_+$ den Antikommutator $\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$ bezeichnet. Eine Besonderheit dieses Hamilton-Operators ist, daß grundsätzlich vier der Parameter nicht definiert sind. Für stark asymmetrische Moleküle setzt man in der *A-Reduktion* nach WATSON [9–11]:

$$\tilde{T}_{004} = \tilde{\Phi}_{204} = \tilde{\Phi}_{024} = \tilde{\Phi}_{006} = 0 , \quad (3.60)$$

wodurch die letzten beiden Terme des Operators eliminiert werden. Demhingegen setzt man für fast symmetrische Moleküle in der *S-Reduktion* nach G. WINNEWISSE [12] und VAN EIJCK [13]:

$$\tilde{T}_{022} = \tilde{\Phi}_{222} = \tilde{\Phi}_{042} = \tilde{\Phi}_{024} = 0. \quad (3.61)$$

3.2.3 Eigenwerte der Rotation eines nichtlinearen Moleküls

In der Basis eines symmetrischen Kreisels ergeben sich in A-Reduktion folgende Matrixelemente für die Rotation eines nichtlinearen Moleküls vom Typ des asymmetrischen Kreisels:

$$\begin{aligned} \langle J, k | \hat{H}^{(A)} | J, k \rangle &= \frac{1}{2} (B_x + B_y) J (J + 1) + [B_z - \frac{1}{2} (B_x + B_y)] k^2 \\ &- \Delta_J J^2 (J + 1)^2 - \Delta_{Jk} J (J + 1) k^2 - \Delta_k k^4 \\ &+ \Phi_J J^3 (J + 1)^3 + \Phi_{Jk} J^2 (J + 1)^2 k^2 + \Phi_{kj} J (J + 1) k^4 + \Phi_k k^6 \end{aligned} \quad (3.62)$$

$$\begin{aligned} \langle J, k \pm 2 | \hat{H}^{(A)} | J, k \rangle &= \left\{ \frac{1}{4} (B_x - B_y) - \delta_J J (J + 1) - \frac{1}{2} \delta_k [(k \pm 2)^2 + k^2] \right. \\ &+ \frac{1}{2} \phi_J J^2 (J + 1)^2 + \frac{1}{2} \phi_{Jk} J (J + 1) [(k \pm 2)^2 + k^2] + \frac{1}{2} \phi_k [(k \pm 2)^4 + k^4] \left. \right\} \\ &\cdot \sqrt{[J (J + 1) - k (k \pm 1)] \cdot [J (J + 1) - (k \pm 1) (k \pm 2)]}. \end{aligned} \quad (3.63)$$

Wie im Fall des starren asymmetrischen Kreisels treten in A-Reduktion nur Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 2$ auf und es liegt eine tridiagonale Matrix vor. Gleichzeitig hat die A-Reduktion jedoch den Nachteil, daß sie für fast symmetrische Moleküle, in denen die Rotationskonstante B_x nur wenig verschieden von der Rotationskonstante B_y ist, nur sehr bedingt geeignet ist.

In S-Reduktion ergeben sich hingegen wieder in der Basis eines symmetrischen Kreisels Diagonalelemente der Form:

$$\begin{aligned} \langle J, k | \hat{H}^{(S)} | J, k \rangle &= \frac{1}{2} (B_x + B_y) J (J + 1) + [B_z - \frac{1}{2} (B_x + B_y)] k^2 \\ &- D_J J^2 (J + 1)^2 - D_{Jk} J (J + 1) k^2 - D_k k^4 \\ &+ H_J J^3 (J + 1)^3 + H_{Jk} J^2 (J + 1)^2 k^2 + H_{kJ} J (J + 1) k^4 + H_k k^6, \end{aligned} \quad (3.64)$$

Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 2$ der Form:

$$\begin{aligned} \langle J, k \pm 2 | \hat{H}^{(S)} | J, k \rangle &= \left[\frac{1}{4} (B_x - B_y) + d_1 J (J + 1) + h_1 J^2 (J + 1)^2 \right] \cdot \sqrt{f_1}, \end{aligned} \quad (3.65)$$

Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 4$ der Form:

$$\begin{aligned} \langle J, k \pm 4 | \hat{H}^{(S)} | J, k \rangle &= [d_2 + h_2 J (J + 1)] \cdot \sqrt{f_2} \end{aligned} \quad (3.66)$$

und Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 6$ der Form:

$$\begin{aligned} \langle J, k \pm 6 | \hat{H}^{(S)} | J, k \rangle \\ = h_3 \cdot \sqrt{f_3} , \end{aligned} \quad (3.67)$$

wobei die Funktionen f_n definiert sind nach:

$$f_n = [J(J+1) - k(k \pm 1)] \cdot \dots \cdot [J(J+1) - (k \pm (2n-1))(k \pm 2n)] . \quad (3.68)$$

Vergleicht man die Diagonalelemente und die Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 2$ mit denjenigen des fast prolates Kreisel in der WANG-Reduktion, wie sie in Gleichung (3.38) und (3.39) angegeben sind, so zeigt sich, daß im Grunde genommen nur Terme höherer Ordnung in J und in k , Zentrifugalverzerrungsterme also, hinzugekommen sind. Anders als bei der A-Reduktion treten jedoch zusätzlich Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 4$ und $\Delta k = \pm 6$ auf. Die Vibrationsabhängigkeit der Rotationskonstanten B_x , B_y und B_z ist unabhängig von der Reduktion gegeben durch:

$$B_\beta^v = B_\beta^e - \sum_s \alpha_s^\beta \left(v_s + \frac{1}{2} \right) . \quad (3.69)$$

Für die Rotation eines nichtlinearen Moleküls vom Typ des axialsymmetrischen Kreisel erhält man neben Diagonalelementen der Form:

$$\begin{aligned} \langle J, k | \hat{H}_{\text{rot}} | J, k \rangle \\ = B_x J(J+1) + (B_z - B_x) k^2 \\ - D_J J^2 (J+1)^2 - D_{Jk} J(J+1) k^2 - D_k k^4 \\ + H_J J^3 (J+1)^3 + H_{Jk} J^2 (J+1)^2 k^2 + H_{kJ} J(J+1) k^4 + H_k k^6 \end{aligned} \quad (3.70)$$

auch symmetrieabhängige Außerdiagonalelemente, die zu einer kleinen Aufspaltung bestimmter Rotationsniveaus führen. So ist in Molekülen mit dreizähliger Symmetrieachse die Entartung der Niveaus mit $|k| = 3$, in Molekülen mit vierzähliger Symmetrieachse die der Niveaus mit $|k| = 4$ aufgehoben. Ist ferner eine zweidimensionale Knickschwingung angeregt, so geht obige Gleichung bedingt durch den schwingungsinduzierten Drehimpuls über in:

$$\begin{aligned} \langle J, k | \hat{H}_{\text{rot}} | J, k \rangle \\ = B_x [J(J+1) - k^2] + B_z \lambda^2 \\ - D^J [J(J+1) - k^2]^2 - D^{Jk} [J(J+1) - k^2] \lambda^2 - D^k \lambda^4 \\ + \dots , \end{aligned} \quad (3.71)$$

wobei λ die Quantenzahl der um den schwingungsinduzierten Drehimpuls bereinigten Komponente des Drehimpulses in Richtung der z -Achse bezeichnet. Zusätzlich erzeugt der schwingungsinduzierte Drehimpuls auch Außerdiagonalelemente:

$$\begin{aligned} \langle l_t + 1, k + 1 | \hat{H}_{\text{rot}} | l_t - 1, k - 1 \rangle \\ = \frac{1}{4} q_t^+ \sqrt{(v_t + 1)^2 - l_t^2} \cdot \sqrt{[J(J+1) - k(k+1)] \cdot [J(J+1) - k(k-1)]} , \end{aligned} \quad (3.72)$$

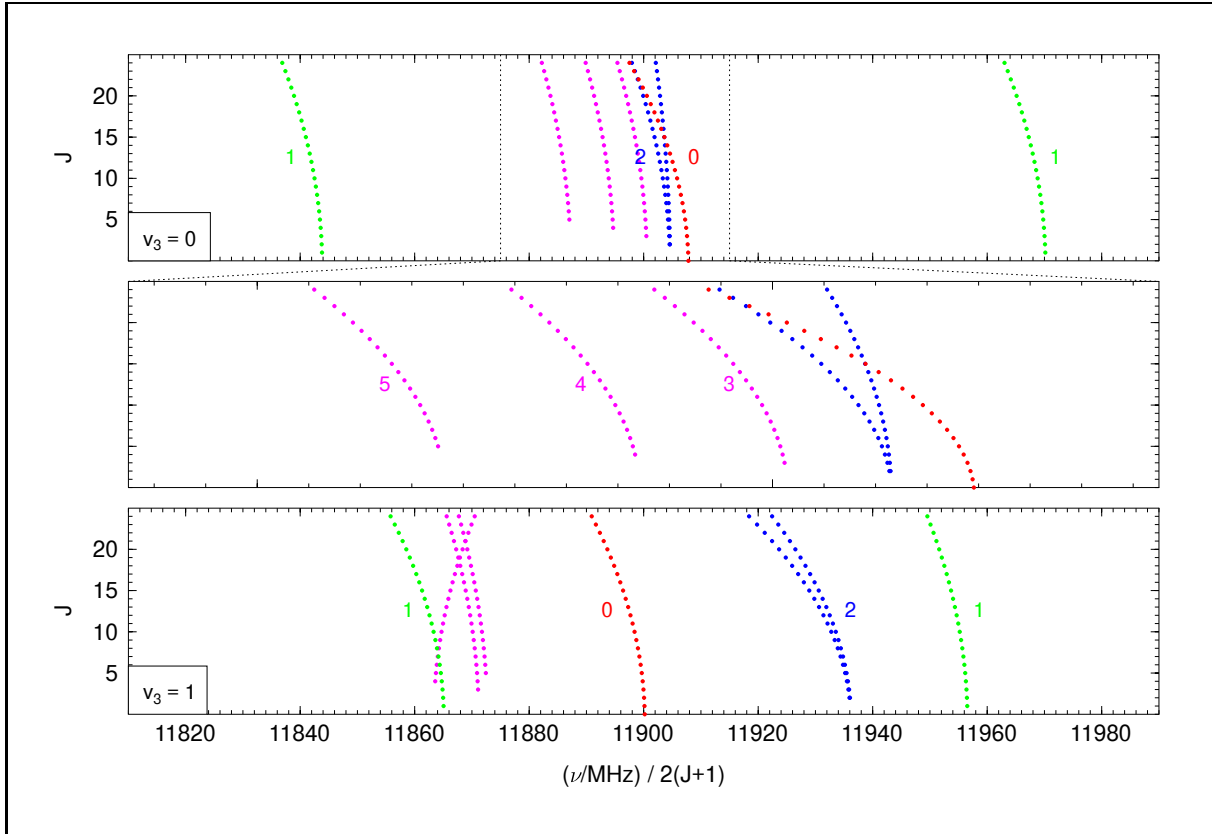


Abbildung 3.2 FORTRAT-Diagramm des a -Typ-Rotationsspektrums von HN_3 . Oben sind die ersten ${}^1R_{k_a}$ -Zweige im Grundzustand, unten die entsprechenden ${}^1R_{k_a}$ -Zweige im ersten angeregten Zustand der Knickschwingung ν_3 um 1270 cm^{-1} gezeigt, wobei die pseudo-Quantenzahl k_a jeweils neben den Serien angegeben ist. Berechnet mit den Konstanten in [14].

womit die Entartung zwischen Rotationsniveaus mit betragslich gleicher Drehimpulsquantenzahl l_t aufgehoben wird. Dieser Effekt lässt sich als eine Folge der unterschiedlichen Orientierung von Rotationsachse und Schwingungsebene verstehen: Je nachdem, ob die Knickschwingung parallel oder orthogonal zur Rotationsachse erfolgt, sind unterschiedliche effektive Trägheitsmomente wirksam. Hinzu kommt, daß nur im Fall der Knickschwingung senkrecht zur Rotationsachse eine Coriolis-Wechselwirkung mit anderen Normalschwingungen induziert werden kann.

Für die Rotationsübergänge eines nichtlinearen Moleküls gelten weiterhin die in Gleichung (3.42) und (3.43) angegebenen Auswahlregeln, die sich auch auf Rotations-Vibrationsübergänge übertragen lassen. Außerdem können durch die Zentrifugalverzerrung mitunter auch Übergänge beobachtet werden, die im starren Rotator verboten wären, so etwa schwache Rotationsübergänge unpolarer Moleküle.

Für gewinkelte Kettenmoleküle vom Typ des fast prolates Kreisels mit Spiegelebene ist sicherlich die auf der WANG-Reduktion aufbauende S-Reduktion der Ansatz der Wahl. Aus Symmetriegründen können bei einem solchen Molekül nur a -Typ- und b -Typ-Übergänge auftreten, und weiterhin wird man nur a -Typ-Übergänge mit $\Delta k_a = 0$ und $\Delta k_c = \pm 1$ sowie b -Typ-Übergänge mit $\Delta k_a = \pm 1$ und $\Delta k_c = \pm 1$ beobachten können, wobei letztere zumeist weniger intensiv sind. In Abbildung 3.2 ist das a -Typ-Rotationsspektrum eines typischen Vertreters dieser Moleküle, der Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 , als FORTRAT-Diagramm wiedergegeben. Im oberen und vor allem im mittleren Diagramm sieht man sehr deutlich die im wesentlichen quadratische

Abhängigkeit der reduzierten Übergangsfrequenzen von der pseudo-Quantenzahl k_a , wie sie mit $k^2 = k_a^2$ in den Diagonalelementen der S-Reduktion in Form des Terms $-D_{Jk}J(J+1)k^2$ beschrieben ist. Mit einer positiven Zentrifugalverzerrungskonstanten D_{Jk} erfolgt die Verschiebung hierbei zu niedrigeren Frequenzen. Wie nach dem in Zusammenhang mit der WANG-Reduktion über die Asymmetrie-Aufspaltung Gesagten zu erwarten, sind die reduzierten Übergangsfrequenzen für $k_a = 1$ im wesentlichen symmetrisch aufgespalten, wohingegen sich die reduzierten Übergangsfrequenzen für $k_a = 2$ erst bei höheren Rotationsquantenzahlen merklich, dann aber rasch zunehmend unterscheiden. Anhand der Krümmung der Serien läßt sich zudem erkennen, daß diese Aufspaltung durch Wechselwirkung eines der beiden $k_a = 2$ -Niveaus mit dem entsprechenden $k_a = 0$ -Niveau hervorgerufen wird. Wie man im unteren Diagramm deutlich sieht, gehen diese Regelmäßigkeiten jedoch im ersten angeregten Zustand der HNN-Knickschwingung ν_3 durch zufällige Resonanzen teilweise verloren.

3.3 Lineare Kettenmoleküle als rotierende Systeme

Im ersten Teil dieses Abschnitts sollen kurz verschiedene Ansätze zur Ableitung effektiver Hamilton-Operatoren für lineare Moleküle diskutiert werden. Danach werden die resultierenden Matrixelemente für die beiden wichtigsten Spezialfälle vorgestellt, und abschließend soll anhand des 3-Thioxopropadien-1-on OC_3S das Rotationsspektrum eines linearen Kettenmoleküls besprochen werden.

3.3.1 Der Hamilton-Operator eines linearen Moleküls

Zur Ableitung effektiver Hamilton-Operatoren für lineare Moleküle sind eine Reihe von Ansätzen praktikabel. In der älteren Literatur¹ wird ein lineares Molekül durchweg als Spezialfall eines axialsymmetrischen Moleküls behandelt, in dem die Komponente des Drehimpulses in Richtung der Vorzugsachse vollständig schwingungsinduziert ist, in dem also die Quantenzahl k gleich der Summe aller individuellen Quantenzahlen l_t ist. Die Beziehungen für die Vibrationsenergie eines linearen Moleküls können damit unmittelbar Gleichung (3.56) und (3.57) entnommen werden, und die Matrixelemente der Rotation lassen sich direkt aus Gleichung (3.71) und (3.72) ableiten. Insbesondere tritt damit auch in einem linearen Molekül vibratorische l -Typ-Verdopplung auf, und ebenso sind die Rotationsniveaus mit $|l_t| > 0$ aufgespalten.

Als Alternative dazu kann man effektive Hamilton-Operatoren für lineare Moleküle analog den effektiven Hamilton-Operatoren für nichtlineare Moleküle auch von Grund auf ableiten. Unter Vernachlässigung der Beiträge der Elektronen erhält man entsprechend Gleichung (3.45) für die klassische kinetische Energie eines linearen Moleküls:

$$2T = \sum_{k=1}^{3N-5} P_k^2 + \mu \left[(J_x - p_x)^2 (J_y - p_y)^2 \right], \quad (3.73)$$

woraus von WATSON folgender isomorpher Hamilton-Operator der Kernbewegung abgeleitet wurde [16]:

$$\hat{H}_{(\text{Kern})} = \frac{\mu}{2} \left[\left(\hat{J}_x - \hat{p}_x \right)^2 + \left(\hat{J}_y - \hat{p}_y \right)^2 \right] + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3N-5} \hat{P}_k^2 + V(Q). \quad (3.74)$$

¹Als Beispiel sei auf die sehr ausführliche Abhandlung von NIELSEN [15] verwiesen.

Da die weitere Entwicklung dieses Hamilton-Operators jedoch letztlich wieder zu genau denselben Ergebnissen führt, soll hierauf nicht mehr näher eingegangen werden.

Beiden Ansätzen gemeinsam ist, daß die Beziehungen der Konstanten der resultierenden effektiven Hamilton-Operatoren zu den fundamentalen physikalischen Größen des Moleküls, zu Kernabständen und Kraftkonstanten im Prinzip explizit bekannt bleiben, wenngleich die Ausdrücke mitunter so kompliziert sind, daß etwa im vorangegangenen Abschnitt wenn möglich auf ihre Wiedergabe verzichtet wurde. In einem weiteren Ansatz, der 1985 von YAMADA, BIRSS und ALIEV verfolgt wurde [17, 18], wird diese Anbindung bewußt aufgegeben und ein effektiver Hamilton-Operator für lineare Moleküle allein auf der Grundlage allgemeiner Symmetrieebedingungen abgeleitet. Im einzelnen sind dies die Hermitizität des Operators, die Zeitumkehrbarkeitssymmetrie und die Symmetrie des Moleküls, d.h. im allgemeinen die Punktgruppe $C_{\infty v}$, woraus sich folgende allgemeine Regeln ergeben:

1. Rein vibratorische Operatoren, die nur eine Knickschwingung beinhalten, sind vollständig diagonal in der Quantenzahl l_t .
2. Rein vibratorische Operatoren, die mehr als eine Knickschwingung beinhalten, können außerdiagonal in den individuellen Quantenzahlen l_t sein, sind jedoch immer diagonal in deren Summe k .²
3. Rein rotatorische Operatoren sind diagonal in k .
4. Vibrations-Terme, die Knickschwingungs-Operatoren in ungerader Potenz enthalten, verschwinden ebenso wie Rotations-Vibrations-Terme, die eine ungerade Anzahl von Knickschwingungs- und Rotations-Operatoren enthalten.
5. In einem Rotations-Vibrations-Term zieht eine Veränderung in k durch den vibratorischen Teil immer eine Veränderung in k durch den rotatorischen Teil nach sich.

Der Vorteil dieser Vorgehensweise liegt darin, daß in der Reihenentwicklung des Hamilton-Operators gemäß Gleichung (3.50) relativ leicht auch Operatoren \hat{H}_{mn} höherer Potenzen in den Vibrations- und Rotationsoperatoren erfaßt werden können. Berücksichtigt man Operatoren bis zur Größenordnung $\kappa^{10}T_v$ nach OKA [19], also bis $m + 2n - 2 = 10$, und faßt die Operatoren nach ihrer physikalischen Bedeutung zusammen, so erhält man für den Operator \hat{H}_d , der alle in den individuellen Quantenzahlen l_t diagonalen Beiträge erfaßt:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_d = & G_v + \sum_{t \leq t'} x_{l(tt')} \hat{p}_z(t) \hat{p}_z(t') \\
 & + [B_v + \sum_{t \leq t'} d_{Jl(tt')} \hat{p}_z(t) \hat{p}_z(t')] (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2) \\
 & - [D_v + \sum_{t \leq t'} h_{Jl(tt')} \hat{p}_z(t) \hat{p}_z(t')] (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2)^2 \\
 & + H_v (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2)^3,
 \end{aligned} \tag{3.75}$$

für den Operator \hat{H}_0 der vibratorischen l -Typ-Verdopplung:

$$\hat{H}_0 = \sum_{t < t'} (r_{tt'} + r_{tt'J} \hat{J}^2 + r_{tt'JJ} \hat{J}^4) (\hat{L}_{++(i)} \hat{L}_{--(j)} + \hat{L}_{--(i)} \hat{L}_{++(j)}), \tag{3.76}$$

²In älteren Arbeiten wird für die Summe der individuellen Quantenzahlen l_t das Symbol l verwendet. Aus Gründen der Konsistenz sollen hier für die effektiven Konstanten noch die alten Bezeichnungen beibehalten werden. Das Symbol l wird hingegen an einigen Stellen für den Betrag der Quantenzahl k verwendet.

für den Operator \hat{H}_2 der rotatorischen l -Typ-Aufspaltung:

$$\begin{aligned}\hat{H}_2 = & \frac{1}{2} \sum_t (q_t + q_{tJ} \hat{J}^2) (\hat{L}_{++(t)} \hat{J}_-^2 + \hat{L}_{--(t)} \hat{J}_+^2) \\ & + \sum_{t,t'} q_{tt'} [\hat{L}_{++(t)} (\hat{L}_{--(t')})^2 \hat{J}_+^2 + \hat{L}_{--(t)} (\hat{L}_{++(t')})^2 \hat{J}_-^2] \\ & + \frac{1}{4} \sum_t \left[\sum_{t' \leq t''} q_{tt'} \hat{p}_z(t') \hat{p}_z(t''), \hat{L}_{++(t)} \hat{J}_-^2 + \hat{L}_{--(t)} \hat{J}_+^2 \right]_+, \end{aligned} \quad (3.77)$$

und für den Operator \hat{H}_4 der $\Delta k = \pm 4$ -Wechselwirkung:

$$\hat{H}_4 = \sum_{t \leq t'} u_{tt'} (\hat{L}_{++(t)} \hat{L}_{++(t')} \hat{J}_-^4 + \hat{L}_{--(t)} \hat{L}_{--(t')} \hat{J}_+^4). \quad (3.78)$$

Die hier verwendeten Operatoren $\hat{L}_{\pm\pm}$ ergeben sich aus den Schrittoperatoren q_{\pm} und \hat{p}_{\pm} nach:

$$\hat{L}_{\pm\pm} = \frac{1}{4} (q_{\pm} - i\hat{p}_{\pm}) (q_{\pm} + i\hat{p}_{\pm}). \quad (3.79)$$

3.3.2 Eigenwerte der Rotation eines linearen Moleküls

Wählt man die Produkte aus den Wellenfunktionen eines symmetrischen Kreisels und den Wellenfunktionen eines zweidimensionalen isotrop-harmonischen Oszillators als Basis, so erhält man für den Fall lediglich einer angeregten Knickschwingung t aus dem effektiven Hamilton-Operator nach YAMADA *et al.* mit $k = l_t$ für die Diagonalelemente:

$$\begin{aligned}\langle k | \hat{H} | k \rangle = & G_v + x_l k^2 + y_l k^4 + z_l k^6 + [B_v + d_{Jl} k^2 + h_{lJ} k^4] f(k, k) \\ & - [D_v + h_{Jl} k^2] f(k, k)^2 + H_v f(k, k)^3, \end{aligned} \quad (3.80)$$

für die Außerdiagonalelemente der rotatorischen l -Typ-Aufspaltung:

$$\begin{aligned}\langle k | \hat{H} | k + 2 \rangle = & \frac{1}{4} [q_t + q_{tJ} J(J+1) + q_{tl} (k+1)^2] \\ & \cdot \sqrt{(v_t - k)(v_t + k + 2)} f(k, k + 2), \end{aligned} \quad (3.81)$$

und für die Außerdiagonalelemente der $\Delta k = \pm 4$ -Wechselwirkung:

$$\begin{aligned}\langle k | \hat{H} | k + 4 \rangle = & \frac{1}{4} u_{tt} \\ & \cdot \sqrt{(v_t - k - 2)(v_t - k)(v_t + k + 2)(v_t + k + 4)} f(k, k + 4). \end{aligned} \quad (3.82)$$

Die Funktionen $f(k, k)$, $f(k, k \pm 2)$ und $f(k, k \pm 4)$ sind hierbei definiert nach:

$$\begin{aligned}f(k, k) &= J(J+1) - k^2 \\ f(k, k \pm 2) &= \sqrt{[J(J+1) - k(k \pm 1)] \cdot [J(J+1) - (k \pm 1)(k \pm 2)]} \\ f(k, k \pm 4) &= f(k, k \pm 2) \cdot f(k \pm 2, k \pm 4). \end{aligned} \quad (3.83)$$

Verglichen mit denjenigen Ausdrücken, die sich aus Gleichung (3.57) sowie Gleichung (3.71) und (3.72) für ein lineares Molekül ableiten lassen, treten für die k -Abhängigkeit der Vibrationsenergie zusätzlich zu dem quadratischen Term auch ein quartischer und ein sextischer Term auf. Ferner ist jetzt auch eine k -Abhängigkeit der Rotationskonstante und der Zentrifugalverzerrungskonstante erfaßt, ebenso eine k -Abhängigkeit und eine J -Abhängigkeit der Konstante

der rotatorischen l -Typ-Aufspaltung. Schließlich treten zusätzlich nichtverschwindende Matrixelemente mit $\Delta k = \pm 4$ auf.

Vernachlässigt man einmal die zuletzt genannten Matrixelemente, so liegt eine Situation vor, die formal sehr derjenigen im asymmetrischen Kreisel und insbesondere derjenigen im fast prolaten Kreisel ähnelt, wie sie eingehend in Abschnitt 3.1.3 beschrieben wurde: In beiden Fällen erhält man eine tridiagonale Matrix in den Drehimpulsquantenzahlen l_t bzw. k . Für die rotatorische l -Typ-Aufspaltung läßt sich daher unmittelbar ableiten, daß in Analogie zur Asymmetrie-Aufspaltung die Aufspaltung der $|l_t| = 2$ -Rotationsniveaus durch eine notwendige Resonanz mit dem entsprechenden $|l_t| = 0$ -Rotationsniveau erzeugt wird, wohingegen die Aufspaltung der $|l_t| = 1$ -Rotationsniveaus direkt aus einer notwendigen Resonanz zwischen den beiden Rotationsniveaus resultiert. Anzumerken ist noch, daß man unter Vernachlässigung höherer Terme für diesen Fall mit

$$\Delta_l^{(|l_t|=1)} = \frac{1}{2} q_t (v_t + 1) J(J + 1) \quad (3.84)$$

einen Ausdruck erhält, der formal sehr demjenigen für die Asymmetrie-Aufspaltung der $|k| = 1$ -Rotationsniveaus im fast prolaten Kreisel ähnelt, wie er in Gleichung (3.41) angegeben ist.

Ist zusätzlich eine weitere Knickschwingung t' einfach angeregt, so ist neben der Quantenzahl k noch die Quantenzahl $l_{t'}$ zu berücksichtigen, die die Werte 1 und -1 annehmen kann, und man erhält für die Diagonalelemente:

$$\begin{aligned} \langle 1, k | \hat{H} | 1, k \rangle = & G_v + x_{l(t't')} + x_{l(t't)} (k - 1) + x_{l(tt)} (k - 1)^2 + [B_v + d_{Jl} k^2] f(k, k) \\ & - [D_v + h_{Jl} k^2] f(k, k)^2 + H_v f(k, k)^3, \end{aligned} \quad (3.85)$$

für die Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 2$:

$$\begin{aligned} \langle 1, k | \hat{H} | 1, k + 2 \rangle = & \frac{1}{4} [q_t + q_{tJ} J(J + 1) + q_{tl} (k + 1)^2] \\ & \cdot \sqrt{(v_t - k + 1)(v_t + k + 1)} f(k, k + 2), \end{aligned} \quad (3.86)$$

und für die Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 4$:

$$\begin{aligned} \langle 1, k | \hat{H} | 1, k + 4 \rangle = & \frac{1}{4} u_{tt} \\ & \cdot \sqrt{(v_t - k - 1)(v_t - k + 1)(v_t + k + 1)(v_t + k + 3)} f(k, k + 4), \end{aligned} \quad (3.87)$$

wobei für die Funktionen $f(k, k)$, $f(k, k \pm 2)$ und $f(k, k \pm 4)$ weiterhin die Definitionen aus Gleichung (3.83) gelten. Ferner treten in diesem Fall noch zusätzliche Außerdiagonalelemente auf, im einzelnen Außerdiagonalelemente mit $\Delta l_{t'} = \mp 2$:

$$\begin{aligned} \langle 1, k | \hat{H} | -1, k \rangle = & \frac{1}{2} [r_{t't} + r_{t'tJ} J(J + 1) + r_{t'tJJ} J^2 (J + 1)^2] \\ & \cdot \sqrt{(v_t - k + 1)(v_t + k + 1)}, \end{aligned} \quad (3.88)$$

Außerdiagonalelemente mit $\Delta l_{t'} = \mp 2$ und $\Delta k = \mp 2$:

$$\begin{aligned} \langle 1, k | \hat{H} | -1, k - 2 \rangle = & \frac{1}{2} [q_{t'} + q_{t'J} J(J + 1) + q_{t'l} (k - 1)^2] \\ & \cdot f(k, k - 2), \end{aligned} \quad (3.89)$$

Außerdiagonalelemente mit $\Delta l_{t'} = \mp 2$ und $\Delta k = \pm 2$:

$$\begin{aligned} \langle 1, k | \hat{H} | -1, k + 2 \rangle = & \frac{1}{4} q_{t't} \\ & \cdot \sqrt{(v_t - k - 1)(v_t - k + 1)(v_t + k + 1)(v_t + k + 3)} f(k, k + 2), \end{aligned} \quad (3.90)$$

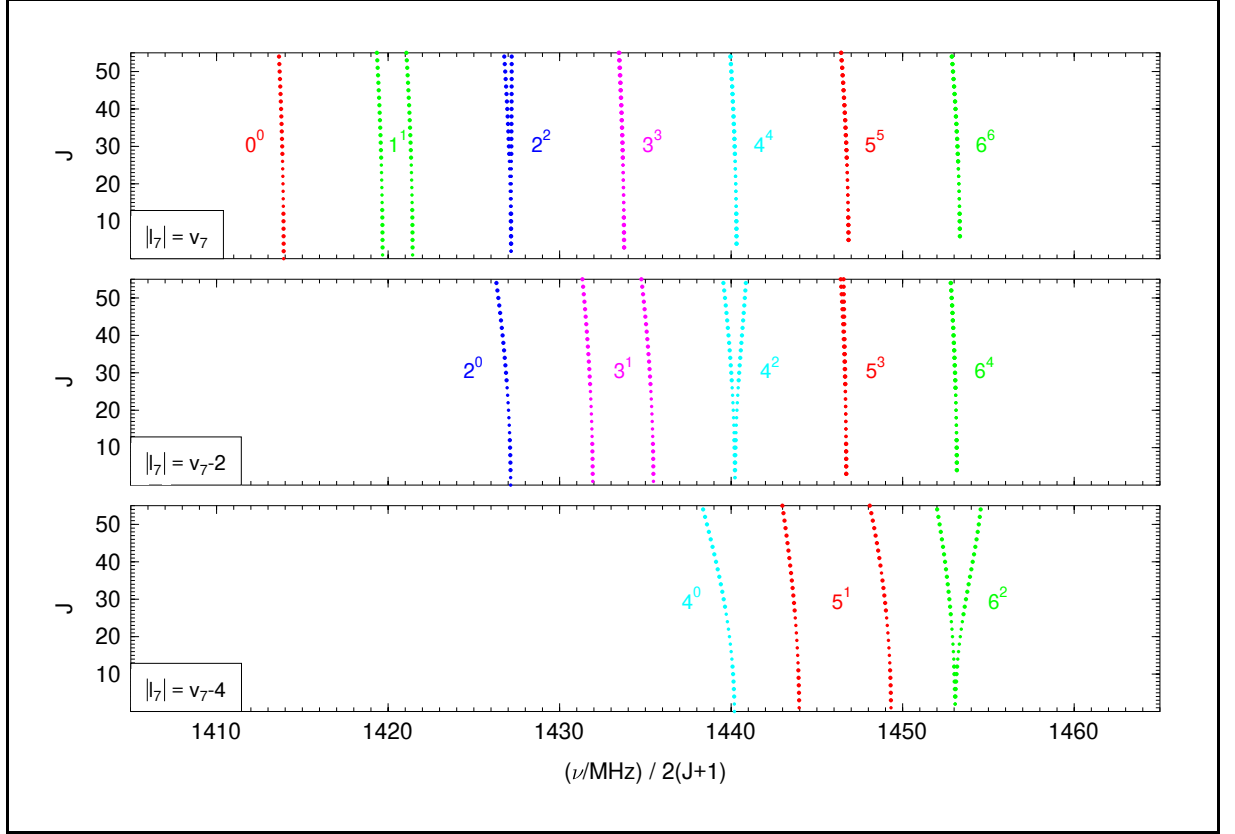


Abbildung 3.3 FORTRAT-Diagramm des Rotationsspektrums von OC_3S . Eine Farbe repräsentiert jeweils einen Anregungszustand der tiefliegenden Knickschwingung ν_7 ; neben den Serien sind jeweils die Quantenzahl v_7 und der Betrag der Quantenzahl l_7 in der Form $v_7^{|l_7|}$ angegeben. Erstellt unter Verwendung der Angaben in [20].

und Außerdiagonalelemente mit $\Delta l_{\nu'} = \mp 2$ und $\Delta k = \mp 4$:

$$\begin{aligned} \langle 1, k | \hat{H} | -1, k-4 \rangle &= \frac{1}{2} u_{t' t} \\ &\cdot \sqrt{(v_t - k + 3)(v_t + k - 1)} f(k, k-4) . \end{aligned} \quad (3.91)$$

In den Matrixelementen (3.88) ist die vibratorische l -Typ-Verdopplung erfasst, die Matrixelemente (3.89) und (3.90) beschreiben zusammen mit den Matrixelementen (3.86) die rotatorische l -Typ-Aufspaltung und die Matrixelemente (3.91) zusammen mit den Matrixelementen (3.87) die $\Delta k = \pm 4$ -Wechselwirkung.

In Abbildung 3.3 ist das Rotationsspektrum eines typischen linearen Kettenmoleküls, des 3-Thioxopropadien-1-on OC_3S in diversen angeregten Zuständen der niedrigliegenden CCC-Knickschwingung ν_7 in Gestalt eines FORTRAT-Diagramms wiedergegeben. Anhand der gezeigten Diagramme lässt sich sehr schön die fast lineare Abhängigkeit der reduzierten Übergangsfrequenzen von der Quantenzahl v_7 der Vibration erkennen, wobei die Verschiebung durch die Kontraktion des Moleküls zu höheren Frequenzen hin erfolgt. Dieser Verschiebung untergeordnet ist eine im wesentlichen quadratische Abhängigkeit der reduzierten Übergangsfrequenzen von der Quantenzahl l_7 des schwingungsinduzierten Drehimpulses, wie sie mit $k = l_7$ in den Diagonalelementen des effektiven Hamilton-Operators nach YAMADA *et al.* in der Summe $B_v + d_{Jl}k^2 + h_{Jl}k^4$ erfasst ist. Analog der Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 sind auch hier die reduzierten Übergangsfrequenzen für $|l_7| = 1$ im wesentlichen symmetrisch aufgespalten, wobei diese rotatorische

l -Typ-Verdopplung jetzt aber von der Quantenzahl v_7 abhängt, proportional zu $(v_7 + 1)$ ist. Diese Vibrationsabhängigkeit findet sich auch bei der l -Typ-Resonanz, der zunehmenden Aufspaltung der reduzierten Übergangsfrequenzen für $|l_7| \geq 2$ bei höheren Rotationsquantenzahlen. Insbesondere für $|l_7| = 2$ lassen sich auch hier recht deutlich die oben angesprochenen Wechselwirkungen ausmachen, die für die l -Typ-Resonanz verantwortlich sind. Abschließend sei noch angemerkt, daß die Untergliederung des FORTRAT-Diagramms in drei Diagramme der Nomenklatur eines gewinkelten Moleküls entspricht: Mit $|l_7| = k_a$ entspricht das obere Diagramm dem Grundzustand, das mittlere dem ersten angeregten Zustand und das untere dem zweiten angeregten Zustand einer eindimensionalen CCC-Knickschwingung.

3.4 Alternative Ansätze zur Beschreibung von Kettenmolekülen

Ungeachtet einiger Parallelitäten sind die oben skizzierten, nach dem Standardverfahren abgeleiteten effektiven Hamilton-Operatoren für nichtlineare Moleküle vom Typ des fast prolaten Kreisels und für lineare Moleküle grundsätzlich verschieden: Im ersten Fall treten nur eindimensionale, nicht-entartete Knickschwingungen auf, wohingegen im zweiten Fall ausschließlich zweidimensionale, zweifach entartete Knickschwingungen vorkommen. Als Konsequenz daraus ist in einem linearen Molekül die Komponente des Drehimpulses in Richtung der z -Achse vollständig schwingungsinduziert, in einem nichtlinearen Molekül vom Typ des fast prolaten Kreisels ist sie hingegen rein rotatorisch³. Dem läßt sich unmittelbar entnehmen, daß das Standardverfahren bei der Beschreibung ausgeprägt quasilinearer Moleküle versagen muß. Im folgenden soll hierauf zunächst näher eingegangen werden, bevor einige alternative Ansätze diskutiert werden sollen. Als Leitfaden hierfür wurde neben den Originalartikeln vor allem der Übersichtsartikel von BUNKER [21] herangezogen.

3.4.1 Das Versagen konventioneller Ansätze für quasilineare Kettenmoleküle

Bedingt durch die stark anharmonische Knickschwingung großer Amplitude konvergieren die in Abschnitt 3.2.2 diskutierten Reihenentwicklungen der Matrixelemente $\mu_{\alpha\beta}$ und der potentiellen Energie $V(Q)$ um die Gleichgewichtskonfiguration für ein ausgeprägt quasilineares Molekül nur sehr schlecht. Damit sind die oben in Gleichung (3.54) und (3.59) vorgestellten effektiven Hamilton-Operatoren vollkommen unzureichend. Auch erweist es sich als unzweckmäßig, zusätzliche Terme höherer Ordnung hinzuzufügen, bis eine zufriedenstellende Beschreibung der experimentellen Daten erhalten wird: In Anbetracht des immensen algebraischen Aufwandes müßte dazu in jedem Fall der Bezug zu fundamentalen physikalischen Größen des Moleküls, also insbesondere auch zur Potentialfunktion aufgegeben werden, und, sehr viel schwerwiegender, die aus den experimentellen Daten bestimmten effektiven Konstanten eines solchen Ansatzes wären nur sehr bedingt für Extrapolationen brauchbar.

Vielmehr ist es stattdessen notwendig, das in Abschnitt 3.2.1 eingeführte Konzept einer starren Referenzkonfiguration aufzugeben und die Referenzkonfiguration an die Knickschwingung großer Amplitude zu koppeln. Auf diese Weise gelangt man zu einer exakten Beschreibung dieser Knickschwingung, wohingegen die anderen Normalschwingungen bei geeigneter Wahl des Koordinatensystems in der üblichen Weise über Reihenentwicklungen beschrieben werden können.

³Strenggenommen treten bedingt durch die Coriolis-Wechselwirkung auch hier kleine schwingungsinduzierte Beiträge auf.

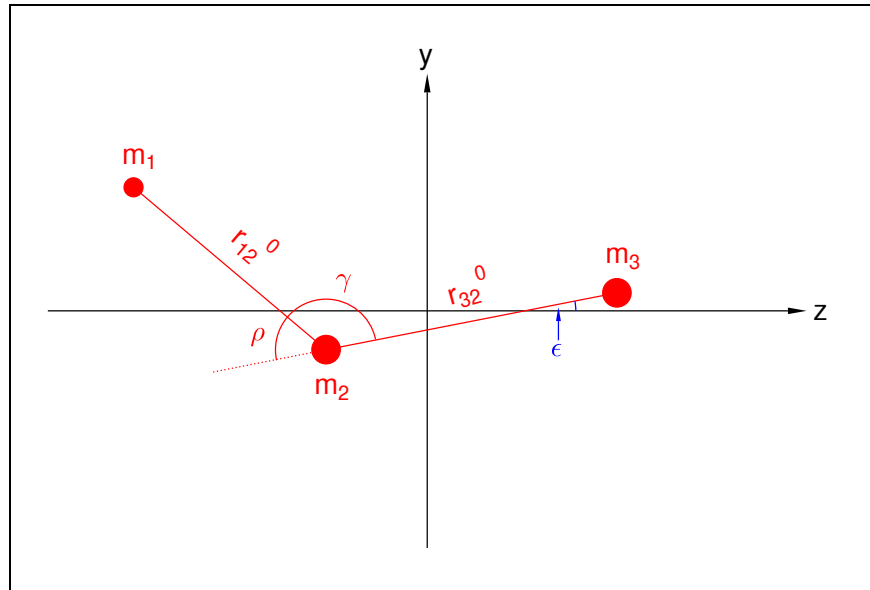


Abbildung 3.4 Referenzkonfiguration eines dreiatomigen Moleküls im molekülfesten Koordinatensystem. Der Ursprung des Koordinatensystems fällt mit dem Schwerpunkt der Kerne zusammen. Zeichnung in Anlehnung an [22].

Deren Koeffizienten hängen jetzt allerdings von der Knickschwingung großer Amplitude ab. Für dreiatomige Moleküle wurde ein entsprechender Hamilton-Operator 1970 von HOUGEN, BUNKER und JOHNS vorgestellt [22].

3.4.2 Der Hamilton-Operator nach Hougen, Bunker und Johns

In der Ableitung des Hamilton-Operators nach HOUGEN *et al.* wird die Referenzkonfiguration über zwei feste Bindungslängen r_{12}^0 und r_{32}^0 und einen variablen Bindungswinkel $\gamma \equiv \pi - \rho$ beschrieben; die Referenzkonfiguration ist also eine Funktion des Bindungswinkels γ bzw. seines Komplements ρ . Folglich gilt mit $S_1 = r_{12} - r_{12}^0$ und $S_3 = r_{32} - r_{32}^0$ für die potentielle Energie V der Kernbewegung:

$$V = V_0(\rho) + \sum_i K_i(\rho) S_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} F_{ij}(\rho) S_i S_j + \dots \quad (3.92)$$

Da die Gleichgewichtsabstände der Kerne geringfügig von ρ abhängen, kann man den Beitrag der linearen Terme durch geeignete Wahl von r_{12}^0 und r_{32}^0 zwar minimieren, jedoch nicht vollständig zum Verschwinden bringen.

Weiterhin wird ein molekülfestes Koordinatensystem x, y, z relativ zur Referenzkonfiguration dergestalt definiert, daß alle Kerne in der yz -Ebene liegen und daß der Ursprung des Koordinatensystems mit dem Schwerpunkt der Kerne zusammenfällt. Ferner wird der Winkel ϵ zwischen der r_{32}^0 -Achse und der z -Achse so bestimmt, daß der Gesamtdrehimpuls der Referenzkonfiguration in Bezug auf das molekülfeste Koordinatensystem verschwindet. Zur Erläuterung mag Abbildung 3.4 dienen.

Für die kinetische Energie der Kernbewegung erhält man damit folgenden Ausdruck:

$$2T = \boldsymbol{\omega}^T \mathbf{I} \boldsymbol{\omega} + \dot{\rho}^2 \left(\frac{d\mathbf{a}}{d\rho} \right)^T \mathbf{M} \left(\frac{d\mathbf{a}}{d\rho} \right) - 2\dot{\rho}^2 \left(\frac{d^2\mathbf{a}}{d\rho^2} \right)^T \mathbf{M} \mathbf{d} + \dot{\mathbf{d}}^T \mathbf{M} \dot{\mathbf{d}} \\ - 4\dot{\rho} \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \left(\frac{d\mathbf{a}}{d\rho} \right)^T \mathbf{M} \mathbf{M}^{\alpha} \mathbf{d} + 2 \sum_{\alpha} \omega_{\alpha} \mathbf{d}^T \mathbf{M} \mathbf{M}^{\alpha} \dot{\mathbf{d}} . \quad (3.93)$$

Hierin bezeichnet $\boldsymbol{\omega}$ den Vektor der Winkelgeschwindigkeit und \mathbf{I} den Tensor des Trägheitsmoments. Der neundimensionale Vektor \mathbf{a} beinhaltet die Koordinaten der drei Atome in der Referenzkonfiguration, der neundimensionale Vektor \mathbf{d} die momentanen Koordinaten der drei Atome relativ zur Referenzkonfiguration. Der Parameter α läuft wie oben von x bis z , das Symbol $\dot{}$ steht für die Ableitung nach der Zeit und das Symbol T für den transponierten Vektor. Schließlich bezeichnet \mathbf{M} eine diagonale 9×9 -Matrix der Kernmassen, und \mathbf{M}^x , \mathbf{M}^y und \mathbf{M}^z sind die korrespondierenden Blockdiagonalmatrizen in der Definition von MEAL und POLO [23].

Drückt man die kinetische Energie wieder als Funktion von linearen Impulsen und Drehimpulsen aus, so geht Gleichung (3.93) über in:

$$2T = \sum_k P_k^2 + \sum_{\alpha, \beta} \mu_{\alpha\beta} (J_{\alpha} - p_{\alpha}) (J_{\beta} - p_{\beta}) . \quad (3.94)$$

Diese Gleichung ist formal vollkommen analog der aus dem Standardansatz resultierenden Gleichung (3.46), jedoch sind jetzt in der ersten Summe nur die Beiträge der beiden Streckschwingungen erfaßt, wohingegen die Beiträge der Knickschwingung in der zweiten Summe erfaßt sind. In der üblichen Indizierung steht der Parameter k damit nur für die Indizes 1 und 3, wohingegen die Parameter α und β nicht nur für x , y und z , sondern auch für ρ stehen. Dessen ungeachtet lautet die entsprechende Operatorengleichung nach Podolsky [8] auch hier:

$$2\hat{T} = \sum_k \mu^{1/4} \hat{P}_k \mu^{-1/2} \hat{P}_k \mu^{1/4} + \sum_{\alpha, \beta} \mu^{1/4} (\hat{J}_{\alpha} - \hat{p}_{\alpha}) \mu_{\alpha\beta} \mu^{-1/2} (\hat{J}_{\beta} - \hat{p}_{\beta}) \mu^{1/4} , \quad (3.95)$$

wenngleich etwa der Operator \hat{J}_{ρ} kein Drehimpulsoperator im eigentlichen Sinne ist.

Vernachlässigt man die Beiträge der Streckschwingungen zur kinetischen und zur potentiellen Energie, so erhält man nach einer Reihe von Umformungen schließlich folgenden Hamilton-Operator für Rotation und Knickschwingung:

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \mu_{\alpha\alpha}^0 \hat{J}_{\alpha}^2 + \frac{1}{2} \mu_{yz}^0 (\hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y) \\ + \frac{1}{2} (\hat{J}_{\rho} \mu_{\rho\rho}^0) \hat{J}_{\rho} + \frac{1}{2} (\mu^0)^{1/4} \{ \hat{J}_{\rho} \mu_{\rho\rho}^0 (\mu^0)^{-1/2} [\hat{J}_{\rho} (\mu^0)^{1/4}] \} + V_0(\rho) . \quad (3.96)$$

Hierbei gilt für die Matricelemente $\mu_{\alpha\beta}^0$:

$$\mu_{xx}^0 = 1/I_{xx}^0 \\ \mu_{yy}^0 = I_{zz}^0 / (I_{yy}^0 I_{zz}^0 - I_{yz}^0 I_{yz}^0) \\ \mu_{zz}^0 = I_{yy}^0 / (I_{yy}^0 I_{zz}^0 - I_{yz}^0 I_{yz}^0) \\ \mu_{yz}^0 = -I_{yz}^0 / (I_{yy}^0 I_{zz}^0 - I_{yz}^0 I_{yz}^0) \\ \mu_{\rho\rho}^0 = 1/I_{\rho\rho}^0 \quad (3.97)$$

und für die Determinante μ^0 :

$$1/\mu^0 = I_{xx}^0 I_{\rho\rho}^0 (I_{yy}^0 I_{zz}^0 - I_{yz}^0 I_{yz}^0) . \quad (3.98)$$

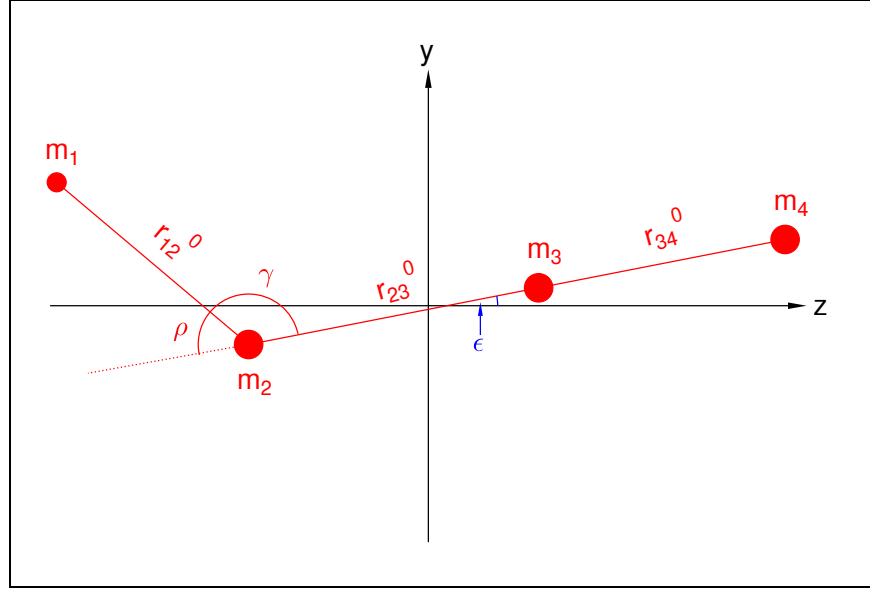


Abbildung 3.5 Referenzkonfiguration eines vieratomigen Moleküls im molekülfesten Koordinatensystem. Auch hier fällt der Ursprung des Koordinatensystems mit dem Schwerpunkt der Kerne zusammen. Zeichnung in Anlehnung an [24].

Die (Pseudo-) Trägheitsmomente $I_{\alpha\beta}^0$ sind gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 I_{xx}^0 &= [u_1 + u_3 + 2u_{13} \cos \rho]/m \\
 I_{yy}^0 &= [u_1 \cos^2(\rho - \epsilon) + u_3 \cos^2 \epsilon + 2u_{13} \cos \epsilon \cos(\rho - \epsilon)]/m \\
 I_{zz}^0 &= [u_1 \sin^2(\rho - \epsilon) + u_3 \sin^2 \epsilon - 2u_{13} \sin \epsilon \sin(\rho - \epsilon)]/m \\
 I_{yz}^0 &= [u_1 \sin 2(\rho - \epsilon) - u_3 \sin 2\epsilon + 2u_{13} \sin(\rho - 2\epsilon)]/2m \\
 I_{\rho\rho}^0 &= [u_1(1 - d\epsilon/d\rho)^2 + u_3(d\epsilon/d\rho)^2 - 2u_{13}(d\epsilon/d\rho)(1 - d\epsilon/d\rho) \cos \rho]/m,
 \end{aligned} \tag{3.99}$$

und die Koeffizienten u_1 , u_3 und u_{13} errechnen sich aus den Massen m_1 , m_2 und m_3 der einzelnen Atome nach:

$$\begin{aligned}
 u_1 &= m_1(m_2 + m_3)(r_{12}^0)^2 \\
 u_3 &= m_3(m_2 + m_1)(r_{32}^0)^2 \\
 u_{13} &= m_1 m_3 r_{12}^0 r_{32}^0.
 \end{aligned} \tag{3.100}$$

Es sei an dieser Stelle nochmals betont, daß die Trägheitsmomente I_{xx}^0 , I_{yy}^0 und I_{zz}^0 der Referenzkonfiguration anders als im Standardansatz Funktionen des Winkels ρ sind.

Der Ansatz von HOUGEN *et al.* ist durch SARKA auf vieratomige Moleküle mit einer Knickschwingung großer Amplitude übertragen worden [24], wobei die Referenzkonfiguration so gewählt wurde, daß einer der beiden Bindungswinkel die Knickschwingung großer Amplitude repräsentiert, wohingegen der andere wie in Abbildung 3.5 gezeigt auf 180° fixiert ist. In eine andere Richtung wurde dieser Ansatz durch WIERZBICKI, KOPUT und KREGLEWSKI weiterentwickelt [25], die einen Hamilton-Operator für Moleküle vom Typ des Disiloxans ableiteten, in dem sowohl die SiOSi-Knickschwingung als auch die Torsionen der SiH₃-Gruppen als Schwingungen großer Amplitude behandelt werden. Abschließend sei angemerkt, daß ein Hamilton-Operator, der alle

drei Schwingungen eines dreiatomigen Moleküls als Schwingungen großer Amplitude behandelt, 1977 von WALLACE und RAO entwickelt wurde [26].

3.4.3 Das Modell des starren Knickschwingers

Berücksichtigt man im Standardansatz nur die führenden Operatoren \hat{H}_{20} und \hat{H}_{02} aus Gleichung (3.51), so erhält man als Näherung 0. Ordnung eine Beschreibung eines Moleküls als starr rotierender harmonischer Oszillator, als starrer Rotator auf der einen und harmonischer Oszillator auf der anderen Seite, die sich unabhängig voneinander behandeln lassen. Entsprechend kann man im Ansatz von HOUGEN *et al.* eine Näherung 0. Ordnung in Form eines starr rotierenden und knickschwingenden harmonischen Oszillators ableiten, wenn man für die beiden Streck-schwingungen nur den ersten und den dritten Term aus Gleichung (3.92) berücksichtigt und Rotation und Knickschwingung als unabhängig von den Streck-schwingungen betrachtet [27]. Der resultierende Hamilton-Operator des *starren Knickschwingers* (engl. *rigid bender*) ist im Prinzip bereits in Gleichung (3.96) angegeben; alternativ kann man hierfür auch schreiben:

$$\hat{H}_{\text{sk}} = \hat{H}_{\text{k}} + \hat{H}_{\text{rot}}^{(z)} + \hat{H}_{\text{rot}}^{(xy)}, \quad (3.101)$$

wobei der Operator \hat{H}_{k} der Knickschwingung in Form von Kommutatoren gegeben ist durch:

$$\hat{H}_{\text{k}} = \frac{1}{2}\mu_{\rho\rho}^0 \hat{J}_{\rho}^2 + \frac{1}{2}[\hat{J}_{\rho}, \mu_{\rho\rho}^0] \hat{J}_{\rho} + \frac{1}{2}(\mu^0)^{1/4} [\hat{J}_{\rho}, \mu_{\rho\rho}^0 (\mu^0)^{-1/2} [\hat{J}_{\rho}, (\mu^0)^{1/4}]] + V_0(\rho), \quad (3.102)$$

der Operator $\hat{H}_{\text{rot}}^{(z)}$ der Rotation um die Vorzugsachse durch:

$$\hat{H}_{\text{rot}}^{(z)} = \frac{1}{2}\mu_{zz}^0 \hat{J}_z^2, \quad (3.103)$$

und der Operator $\hat{H}_{\text{rot}}^{(xy)}$ der Rotation senkrecht zur Vorzugsachse durch:

$$\hat{H}_{\text{rot}}^{(xy)} = \frac{1}{2}\mu_{xx}^0 \hat{J}_x^2 + \frac{1}{2}\mu_{yy}^0 \hat{J}_y^2 + \frac{1}{2}\mu_{yz}^0 (\hat{J}_y \hat{J}_z + \hat{J}_z \hat{J}_y). \quad (3.104)$$

Da für eine allgemeine Potentialfunktion $V_0(\rho)$ grundsätzlich keine analytische Lösung der quantenmechanischen Schrödinger-Gleichung angegeben werden kann, müssen die Eigenwerte des starren Knickschwingers, des Operators \hat{H}_{sk} durch numerische Integration bestimmt werden. Da es sich beim starren Knickschwinger im Prinzip um einen asymmetrischen Kreisel handelt und \hat{H}_{sk} daher im allgemeinen nicht mit \hat{J}_z kommutiert, können auf diesem Wege zunächst nur die Eigenwerte des Operators $\hat{H}_{\text{k}} + \hat{H}_{\text{rot}}^{(z)}$ bestimmt werden. In einem zweiten Schritt werden dann die zugehörigen Eigenfunktionen mit den Eigenfunktionen eines symmetrischen Kreisels multipliziert und mit diesen Entwicklungsfunktionen durch Variationsrechnung die Eigenwerte des Operators \hat{H}_{sk} ermittelt.

3.4.4 Das Modell des halbstarren Knickschwingers

Im Modell des *nichtstarren Knickschwingers* (engl. *nonrigid bender*), das von HOY und BUNKER eingeführt wurde [28, 29], werden die im starren Knickschwinger vernachlässigten Beiträge, im einzelnen die Abhängigkeit der Trägheitsmomente $I_{\alpha\beta}$ von den Streck-schwingungen, die schwingungsinduzierten Drehimpulse p_{α} und die anharmonischen Anteile der potentiellen Energie, in der üblichen Weise durch Störungsrechnung erfaßt. In der Praxis erweist sich dieses Problem jedoch als so komplex, daß sich das Verfahren selbst auf dreiatomige Moleküle nur mit Einschränkungen anwenden läßt.

Daher wurde 1977 von BUNKER und LANDSBERG ein deutlich vereinfachtes Modell, das Modell des *halbstarren Knickschwingers* (engl. *semirigid bender*) vorgeschlagen [30]. Hier wird der Einfluß der beiden Streckschwingungen auf Rotation und Knickschwingung nur insofern berücksichtigt, als eine Änderung der Bindungslängen r_{12} und r_{32} mit dem Winkel ρ zugelassen wird und die Potentialfunktion $V_0(\rho)$ durch eine nach

$$V_{\text{eff}}(\rho) = V_e(\rho) + \sum_i \omega_i(\rho) \left(v_i + \frac{1}{2}\right) + \sum_{i \geq j} x_{ij}(\rho) \left(v_i + \frac{1}{2}\right) \left(v_j + \frac{1}{2}\right) \quad (3.105)$$

definierte, von den Vibrationsquantenzahlen v_1 und v_3 der Streckschwingungen abhängige effektive Potentialfunktion $V_{\text{eff}}(\rho)$ ersetzt wird. Hintergrund obiger Reihenentwicklung ist, daß mit den Kraftkonstanten auch die Termwerte der Streckschwingungen vom Winkel ρ abhängen und für die Knickschwingung mithin ein zusätzlicher Energiebeitrag durch die Verschiebung dieser Termwerte resultiert. Explizite Wechselwirkungen mit den Streckschwingungen, insbesondere Coriolis- und Zentrifugalverzerrungsbeiträge, sind hingegen nicht berücksichtigt.

Wie etwa 1979 von BUNKER, LANDSBERG und B. P. WINNEWISSER ausgeführt [31], läßt sich das Modell des halbstarren Knickschwingers ausgehend von dem Ansatz von SARKA unmittelbar auch für vieratomige Moleküle mit einer Knickschwingung großer Amplitude übernehmen. Schließlich wurde das Modell des halbstarren Knickschwingers 1988 von ROSS auch für beliebige planare Moleküle mit einer Knickschwingung großer Amplitude formuliert [32], wobei neben der Variation der Bindungslängen auch eine Variation aller anderen Bindungswinkel zugelassen wird.

Anzumerken bleibt noch, daß die Separation in die Streckschwingungen auf der einen und Rotation und Knickschwingung auf der anderen Seite im Modell des starren und des halbstarren Knickschwingers insofern nicht ganz unproblematisch ist, als die Streckschwingungen und die Knickschwingung mit ähnlichen Frequenzen ablaufen.

3.5 Notwendige Resonanzen im quasilinearen Kettenmolekül

Mangels analytischer Ausdrücke für die Energieniveaus der Rotation quasilinearer Kettenmoleküle können Aussagen über notwendige Resonanzen zwischen den Rotationsniveaus nur anhand notwendiger Resonanzen zwischen den Rotationsniveaus gewinkelter Kettenmoleküle auf der einen und linearer Kettenmoleküle auf der anderen Seite getroffen werden. Diese sollen daher im folgenden näher analysiert werden.

3.5.1 k_a -Typ-Verdopplung und -Resonanz beim fast prolaten Kettenmolekül

Wie in Abschnitt 3.1.3 gezeigt, wird in einem starren Rotator vom Typ des fast prolaten Kreisel die Entartung der Energieniveaus mit $k_a > 0$ durch die Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 2$ aufgehoben. Für $k_a = 1$ stehen die beiden Energieniveaus selbst miteinander in Resonanz und es kommt zur k_a -Typ-Verdopplung; für $k_a \geq 2$ hingegen resultiert die Aufspaltung aus einer symmetriebedingt unterschiedlichen k_a -Typ-Resonanz mit anderen Energieniveaus der gleichen Rotationsquantenzahl.

Vernachlässigt man in der S-Reduktion die Außerdiagonalelemente mit $\Delta k = \pm 4$ und $\Delta k = \pm 6$, so lassen sich diese Betrachtungen unmittelbar auf ein nichtlineares Molekül vom Typ des

fast prolaten Kreisels übertragen. Unter Vernachlässigung der Zentrifugalverzerrung resultiert demnach aus der in Gleichung (3.40) angegebenen Näherungsformel für die k_a -Typ-Verdopplung:

$$\Delta_V^{(k_a=1)} = \frac{B_x - B_y}{2} \cdot J(J+1) . \quad (3.106)$$

Mit weiteren Vereinfachungen erhält man für die Aufspaltung der $k_a = 2$ -Niveaus:

$$\Delta_R^{(k_a=2)} = \frac{(B_x - B_y)^2}{32B_z} \cdot [J(J+1)]^2 , \quad (3.107)$$

und entsprechend für die Aufspaltung der $k_a = 3$ -Niveaus:

$$\Delta_R^{(k_a=3)} = \frac{(B_x - B_y)^3}{2(32B_z)^2} \cdot [J(J+1)]^3 . \quad (3.108)$$

Offenbar ist die Abhängigkeit der Aufspaltung von der Rotationsquantenzahl in dieser Näherung durch $[J(J+1)]^{k_a}$ gegeben, und mithin wirkt sich die k_a -Typ-Verdopplung bei Reihenentwicklungen nach Gleichung (1.11) bereits auf die spektroskopische Rotationskonstante B_{ps} aus, wohingegen sich die Aufspaltungen durch k_a -Typ-Resonanz erst in den spektroskopischen Zentrifugalverzerrungskonstanten bemerkbar machen. Auch ist die k_a -Typ-Verdopplung ausschließlich von der Differenz der Rotationskonstanten B_x und B_y bestimmt, wohingegen für die k_a -Typ-Resonanz zusätzlich die Rotationskonstante B_z der Rotation um die Vorzugsachse, um die pseudo-Molekülachse maßgeblich ist.

3.5.2 l -Typ-Verdopplung und -Resonanz beim linearen Kettenmolekül

Wie bereits in Abschnitt 3.3.2 ausgeführt, lassen sich die zu Beginn des vorangegangenen Abschnitts für die Asymmetrie-Aufspaltung getroffenen Aussagen ohne Einschränkungen auch auf die l -Typ-Aufspaltung im linearen Molekül übertragen: Für $|l_t| = 1$ führt eine Resonanz der beiden Energieniveaus unmittelbar zur l -Typ-Verdopplung, wohingegen für $|l_t| \geq 2$ eine Aufspaltung durch symmetriebedingt unterschiedliche l -Typ-Resonanz mit anderen Energieniveaus der gleichen Rotationsquantenzahl hervorgerufen wird.

Unter einigen vereinfachenden Annahmen kann man für die l -Typ-Verdopplung bei mittleren Rotationsquantenzahlen in guter Näherung ableiten:

$$\Delta_V^{(|l_t|=1)} = \frac{q_t(v_t+1)}{2} \cdot J(J+1) . \quad (3.109)$$

Auf gleichem Wege erhält man für die Aufspaltung der $|l_t| = 2$ -Niveaus:

$$\Delta_R^{(|l_t|=2)} = \frac{q_t^2(v_t+0)(v_t+2)}{32x_l} \cdot [J(J+1)]^2 , \quad (3.110)$$

und analog für die Aufspaltung der $|l_t| = 3$ -Niveaus:

$$\Delta_R^{(|l_t|=3)} = \frac{q_t^3(v_t-1)(v_t+1)(v_t+3)}{2(32x_l)^2} \cdot [J(J+1)]^3 . \quad (3.111)$$

Wie im nichtlinearen Molekül vom Typ des fast prolaten Kreisels ist auch hier die Abhängigkeit der Aufspaltung von der Rotationsquantenzahl durch $[J(J+1)]^{|l_t|}$ gegeben. Frappierender noch ist allerdings die Ähnlichkeit der Vorfaktoren: Die Konstante x_l entspricht offenbar der Rotationskonstante B_z , und die Potenz der l -Typ-Verdopplungskonstante q_t gleicht derjenigen der

Differenz $B_x - B_y$. Anders als k_a -Typ-Verdopplung und -Resonanz sind l -Typ-Verdopplung und -Resonanz jedoch abhängig von der Vibrationsquantenzahl v_t der betreffenden Knickschwingung.

Beschreibt man die k_a -Typ-Verdopplung eines nichtlinearen Molekül vom Typ des fast prolaten Kreisel rein formal als l -Typ-Verdopplung eines linearen Moleküls, so verhält sich die l -Typ-Verdopplungskonstante in etwa antiproportional zur Vibrationsquantenzahl:

$$q_t = \frac{B_x - B_y}{v_t + 1}, \quad (3.112)$$

wohingegen es sich im linearen Molekül auf der Grundlage einer Störungsrechnung 2. Ordnung um eine echte, vibrationsunabhängige Konstante handelt [15]:

$$q_t = 2 \frac{B_e^2}{\nu_t} \left(1 + 4 \sum_s \frac{\nu_t^2}{\nu_s^2 - \nu_t^2} \zeta_{ts}^2 \right), \quad (3.113)$$

die proportional dem Quadrat der Rotationskonstante B_e im Potentialminimum ist und sich wie bereits in Abschnitt 3.2.3 angedeutet aus einem harmonischen und einem Coriolis-Anteil zusammensetzt. Im allgemeinen ist der Coriolis-Anteil um so kleiner, je niedriger die harmonische Frequenz ν_t der betreffenden Knickschwingung ist.

Auch in einem quasilinearen Kettenmolekül muß ein Effekt auftreten, der der l -Typ-Verdopplung im linearen Kettenmolekül bzw. der k_a -Typ-Verdopplung im gewinkelten Kettenmolekül entspricht. Weiterhin ist in der Sprache eines linearen Moleküls für die Abhängigkeit der l -Typ-Verdopplungskonstanten von der Vibrationsquantenzahl eine Beziehung zu erwarten, die zwischen den beiden in Gleichung (3.112) und (3.113) angegebenen Grenzfällen liegt. Trotz gleicher formaler Analogie sind die Verhältnisse hinsichtlich des Übergangs der k_a -Typ-Resonanz in die l -Typ-Resonanz etwas komplizierter: In einem gewinkelten Kettenmolekül erfolgt die Aufspaltung der $(v_b = 0, k_a = 2)$ -Rotationsniveaus durch k_a -Typ-Resonanz mit den $(v_b = 0, k_a = 0)$ -Rotationsniveaus, die den $(v_t = 0, l_t = 0)$ -Rotationsniveaus entsprechen. Demhingegen erfolgt in einem linearen Kettenmolekül die Aufspaltung der gleichen Rotationsniveaus, also der $(v_t = 2, |l_t| = 2)$ -Rotationsniveaus, durch l -Typ-Resonanz mit den $(v_t = 2, l_t = 0)$ -Rotationsniveaus, die den $(v_b = 1, k_a = 0)$ -Rotationsniveaus entsprechen.

3.6 Die Theorie der Kernhyperfeinaufspaltung

Atomkerne mit einer Kernspinquantenzahl $I \geq \frac{1}{2}$, also fast alle Atomkerne mit Ausnahme derjenigen, die eine gerade Anzahl sowohl von Protonen als auch von Neutronen aufweisen, besitzen ein magnetisches Dipolmoment. Die Wechselwirkung dieses kernmagnetischen Moments mit dem magnetischen Moment der Elektronen ist maßgeblich für die Hyperfeinaufspaltung im Termschema eines Atoms verantwortlich.

Anders als in Atomen treten in den meisten Molekülen keine ungepaarten Elektronen auf, so daß sich die individuellen magnetischen Momente der einzelnen Elektronen gegenseitig aufheben. Hat das Molekül insgesamt allerdings ein permanentes elektrisches Dipolmoment, so wird durch die Rotation des Moleküls ein magnetisches Moment erzeugt, das mit dem kernmagnetischen Moment in Wechselwirkung tritt und zu einer Aufspaltung der Rotationsniveaus führt.

Entscheidender als diese kernmagnetische Wechselwirkung ist jedoch die Kernquadrupol-Wechselwirkung: Eine nichtsphärische Verteilung der Elektronen in der Umgebung eines Atomkerns erzeugt einen Gradienten des elektrostatischen Potentials in dem von dem Atomkern eingenommenen Volumen, einen Gradienten des Kernpotentials. Hat nun der betreffende Atomkern eine Kernspinquantenzahl $I \geq 1$ und damit ein elektrisches Quadrupolmoment, so kommt es ebenfalls zu einer Aufspaltung der Rotationsniveaus. In Anlehnung an die Bücher von GORDY und COOK [3] sowie TOWNES und SCHAWLOW [33] soll diese Aufspaltung in den folgenden Abschnitten eingehender behandelt werden.

3.6.1 Allgemeine Betrachtungen zur Kernquadrupol-Wechselwirkung

Maßgeblich für die Stärke der Kernquadrupol-Wechselwirkung ist neben dem Effektivwert Q des Kernquadrupoltensors eine Kopplungskonstante q_J als zweite Ableitung des Kernpotentials V in Richtung des Vektors \mathbf{J} des molekularen Drehimpulses:

$$q_J = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_J^2} \right)_{\text{mittel}}, \quad (3.114)$$

und für den Hamilton-Operator der Wechselwirkung läßt sich damit ableiten:

$$\hat{H}_Q = eQq_J \frac{6(\mathbf{I}\mathbf{J})^2 + 3\mathbf{I}\mathbf{J} - 2\mathbf{I}^2\mathbf{J}^2}{4I(2I-1)J(2J-1)}. \quad (3.115)$$

Zur Aufspaltung der Rotationsniveaus kommt es bedingt durch unterschiedliche Orientierungen des Vektors \mathbf{I} des Kernspins relativ zum Vektors \mathbf{J} des molekularen Drehimpulses. Die erlaubten Orientierungen sind durch die Quantenzahl F des resultierenden Gesamtdrehimpulses \mathbf{F} vorgegeben:

$$F = J + I, J + I - 1, \dots, |J - I| + 1, |J - I|. \quad (3.116)$$

Für den Energiebeitrag der Kernquadrupol-Wechselwirkung zur Rotationsenergie, für die Quadrupolenergie erhält man auf dieser Grundlage:

$$E_Q = eQq_J \frac{3C(C+1) - 4I(I+1)J(J+1)}{8I(2I-1)J(2J-1)}, \quad (3.117)$$

wobei C als Abkürzung steht für:

$$C = F(F+1) - I(I+1) - J(J+1). \quad (3.118)$$

Exemplarisch sind reduzierte Quadrupolenergien für einen Kern mit einer Spinquantenzahl I von $\frac{3}{2}$ in Abbildung 3.6 dargestellt. Wesentlich ist hierbei vor allem, daß sich die Energien der einzelnen Komponenten mit zunehmender Rotationsquantenzahl J vergleichsweise rasch einem konstanten Wert annähern.

In Gleichung (3.117) liegt eine verhältnismäßig einfache und allgemeingültige Beziehung für die Quadrupolenergie vor; zur Anwendung auf konkrete Problemstellungen ist es jedoch notwendig, die Kopplungskonstante q_J in Relation zum molekülfesten Koordinatensystem x_m, y_m, z_m zu setzen. Hierauf soll im folgenden näher eingegangen werden.

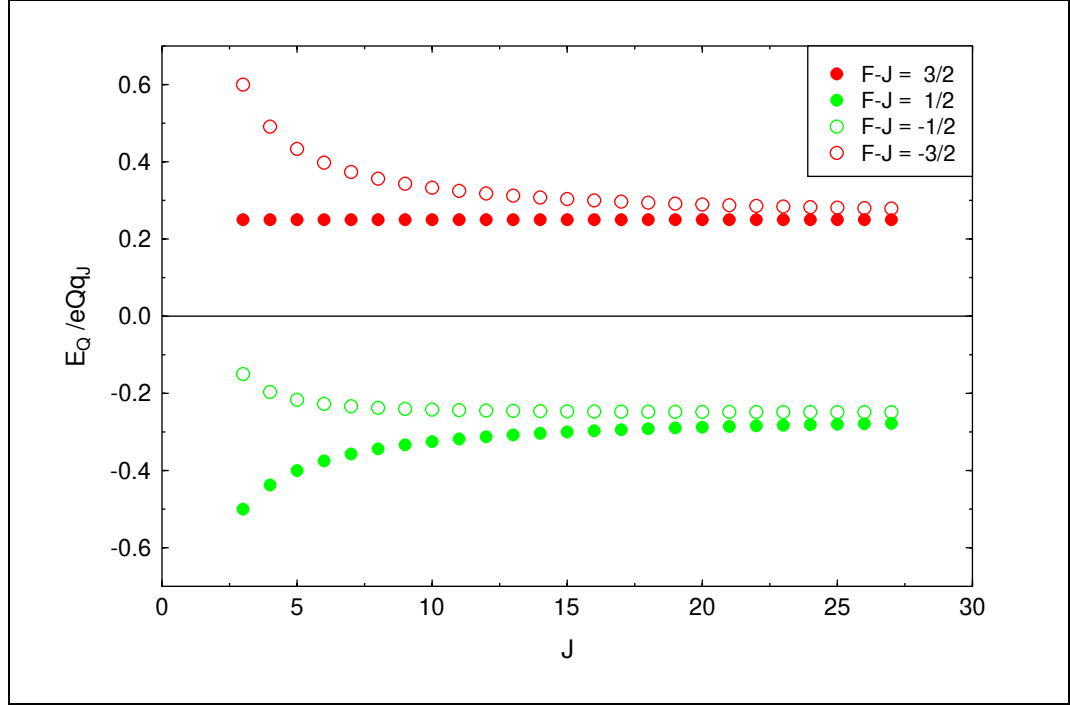


Abbildung 3.6 Reduzierte Quadrupolenergien für eine Kernspinquantenzahl I von $\frac{3}{2}$. Die Energien der Komponenten mit $F = J + \frac{3}{2}$ und $F = J - \frac{3}{2}$ sowie der Komponenten $F = J + \frac{1}{2}$ und $F = J - \frac{1}{2}$ nähern sich jeweils einem konstanten Wert an.

3.6.2 Kernquadrupol-Aufspaltung im linearen Rotator

Mit θ_{mJ} als Winkel zwischen der Molekülachse und dem Vektor \mathbf{J} des molekularen Drehimpulses kann man für die Kopplungskonstante q_J in einem linearen Molekül schreiben:

$$q_J \equiv \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z_J^2} \right)_{\text{mittel}} = \frac{\partial^2 V}{\partial z_m^2} \left(\frac{3 \cos^2 \theta_{mJ} - 1}{2} \right)_{\text{mittel}}. \quad (3.119)$$

Die zweite Ableitung des Kernpotentials in Richtung der Molekülachse ist eine Konstante des Moleküls und wird üblicherweise mit q abgekürzt, und für den zweiten Term ergibt sich unter Vernachlässigung des schwingungsinduzierten Drehimpulses aus den Wellenfunktionen eines linearen Kreisel:

$$\left(\frac{3 \cos^2 \theta_{mJ} - 1}{2} \right)_{\text{mittel}} = -\frac{J}{2J+3}, \quad (3.120)$$

so daß man für die Kopplungskonstante q_J folgende einfache Beziehung erhält:

$$q_J = -q \frac{J}{2J+3}. \quad (3.121)$$

Mit Gleichung (3.117) ergibt sich daraus unmittelbar für die Quadrupolenergie eines linearen Moleküls:

$$E_q = -eQq \frac{3C(C+1) - 4I(I+1)J(J+1)}{8I(2I-1)(2J-1)(2J+3)}. \quad (3.122)$$

Ist hingegen ein schwingungsinduzierter Drehimpuls zu berücksichtigen, so wird:

$$\left(\frac{3 \cos^2 \theta_{mJ} - 1}{2} \right)_{\text{mittel}} = \left[\frac{3l_t^2}{J(J+1)} - 1 \right] \frac{J}{2J+3}, \quad (3.123)$$

und mit

$$q_J = q \left[\frac{3l_t^2}{J(J+1)} - 1 \right] \frac{J}{2J+3} \quad (3.124)$$

erhält man für die Quadrupolenergie:

$$E_q = eQq \left[\frac{3l_t^2}{J(J+1)} - 1 \right] \frac{3C(C+1) - 4I(I+1)J(J+1)}{8I(2I-1)(2J-1)(2J+3)}. \quad (3.125)$$

Die Quadrupolenergie setzt sich demnach aus einem negativen, l_t -unabhängigen Anteil und einem positiven, l_t -abhängigen Anteil zusammen, dessen Beitrag allerdings mit zunehmender Rotationsquantenzahl J rasch kleiner wird.

Gleichzeitig mit der l -Typ-Verdopplung führt die notwendige Resonanz zwischen den Rotationsniveaus mit $|l_t| = 1$ auch zu einer Asymmetrie im elektrischen Feldgradienten, die sich in einem zusätzlichen, symmetrieabhängigen Beitrag zur Quadrupolenergie bemerkbar macht. Unter Verwendung eines nach

$$\eta = \frac{1}{q} \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_m^2} \right) - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y_m^2} \right) \right] \quad (3.126)$$

definiert Parameters η ist nunmehr für die Quadrupolenergie zu schreiben:

$$E_q = eQq \left[\frac{3l_t^2}{J(J+1)} - 1 \mp \delta_{|l_t|=1} \frac{\eta}{2} \right] \frac{3C(C+1) - 4I(I+1)J(J+1)}{8I(2I-1)(2J-1)(2J+3)}. \quad (3.127)$$

Entsprechende Beiträge treten auch für Rotationsniveaus mit $|l_t| > 1$ auf, sind aber für praktische Belange in aller Regel vernachlässigbar.

3.6.3 Kernquadrupol-Aufspaltung im asymmetrischen Rotator

In einem asymmetrischen Molekül sind die Verhältnisse grundsätzlich sehr viel komplizierter als in einem linearen Molekül. Für den Fall eines fast prolaten Moleküls mit einem WANGschen Asymmetrie-Parameter b_p nahe 0 läßt sich jedoch folgende Näherungsformel für die Quadrupolenergie ableiten:

$$E_Q = eQq \left[\frac{3k^2}{J(J+1)} - 1 \mp \delta_{|k|=1} \frac{\eta}{2} + \Omega_A \right] \frac{3C(C+1) - 4I(I+1)J(J+1)}{8I(2I-1)(2J-1)(2J+3)}, \quad (3.128)$$

wobei der Asymmetrie-Beitrag Ω_A gegeben ist durch:

$$\Omega_A = \frac{\frac{3}{2}b_p^2 - b_p\eta}{J(J+1)} \left(\frac{f(J, k+1)}{2(k+1)} - \frac{f(J, k-1)}{2(k-1)} \right) \quad (3.129)$$

und die Funktion $f(J, k \pm 1)$ definiert ist nach:

$$f(J, k \pm 1) = \frac{1}{4} [J^2 - (k \pm 1)^2] [(J+1)^2 - (k \pm 1)^2]. \quad (3.130)$$

Wesentlich ist an dieser Stelle vor allem, daß man für den Grenzfall eines symmetrischen Moleküls einen Ausdruck erhält, der mit $l_t = k$ exakt demjenigen für ein lineares Molekül entspricht. Letzterer sollte sich daher in guter Näherung auch auf ein quasilineares Molekül anwenden lassen.

3.6.4 Intensitäten der Kernquadrupol-Komponenten eines Übergangs

Für die Kernquadrupol-Komponenten eines Übergangs in einem linearen und damit auch in einem quasilinearen Molekül gelten folgende Auswahlregeln:

$$\Delta J = 0, \pm 1 \quad \Delta I = 0 \quad \Delta F = 0, \pm 1. \quad (3.131)$$

Für reine Rotationsübergänge $J \leftarrow J - 1$ gelten hierbei folgende Beziehungen für die relativen Intensitäten I_{rel} der Kernquadrupol-Komponenten $F \leftarrow F - 1$:

$$I_{\text{rel}} = \frac{(J + F + I + 1)(J + F + I)(J + F - I)(J + F - I - 1)}{F}, \quad (3.132)$$

der Kernquadrupol-Komponenten $F \leftarrow F$:

$$I_{\text{rel}} = \frac{(J + F + I + 1)(J + F - I)(J - F + 1)(J - F - I - 1)(2F + 1)}{-F(F + 1)} \quad (3.133)$$

und der Kernquadrupol-Komponenten $F \leftarrow F + 1$:

$$I_{\text{rel}} = \frac{(J - F + I)(J - F + I - 1)(J - F - I - 1)(J - F - I - 2)}{F + 1}. \quad (3.134)$$

Diesen Beziehungen läßt sich entnehmen, daß für Rotationsübergänge mit $\Delta J > 10$ die Kernquadrupol-Komponenten mit $\Delta F = +1$ den weitaus überwiegenden Anteil an der Gesamtintensität des Übergangs ausmachen, wohingegen auf die Kernquadrupol-Komponenten mit $\Delta F = 0$ nur der Bruchteil $\frac{1}{2J^2}$, auf die Kernquadrupol-Komponenten mit $\Delta F = -1$ sogar nur der Bruchteil $\frac{1}{10J^4}$ entfällt. Weiterhin folgt unmittelbar, daß eine Kernquadrupol-Komponente mit $\Delta F = +1$ um so intensiver ist, je größer F ist, daß aber der Unterschied mit zunehmender Rotationsanregung immer kleiner wird.

3.7 Literaturverzeichnis

- [1] P. W. ATKINS, **Molecular Quantum Mechanics, 2nd edition**, Oxford University Press, Oxford (1983).
- [2] D. PAPOUŠEK AND M. R. ALIEV, **Molecular Vibrational/Rotational Spectra**, Academia, Prague (1982).
- [3] W. GORDY AND R. L. COOK, **Microwave Molecular Spectra, 3rd edition**, John Wiley & Sons, New York (1984).
- [4] B. S. RAY, **Über die Eigenwerte des asymmetrischen Kreisels**, *Z. Physik* **78**, 74–91 (1932).
- [5] G. W. KING, R. M. HAINER, AND P. C. CROSS, **The Asymmetric Rotor I. Calculation and Symmetry Classification of Energy Levels**, *J. Chem. Phys.* **11**, 27–42 (1943).
- [6] S. C. WANG, **On the Asymmetric Top in Quantum Mechanics**, *Phys. Rev.* **34**, 243–252 (1929).
- [7] R. S. MULLIKEN, **Species Classification and Rotational Energy Level Patterns of Non-Linear Triatomic Molecules** *Phys. Rev.* **59**, 873–889 (1941).
- [8] B. PODOLSKY, **Quantum Mechanical Correct Form of Hamiltonian Function for Conservative Systems**, *Phys. Rev.* **32**, 812–816 (1928).
- [9] J. K. G. WATSON, **Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric-Top Molecules**, *J. Chem. Phys.* **46**, 1935–1949 (1967).

- [10] J. K. G. WATSON, **Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric-Top Molecules II. Dreizler, Dendl, and Rudolph's Results**, *J. Chem. Phys.* **48**, 181–185 (1968).
- [11] J. K. G. WATSON, **Determination of Centrifugal Distortion Coefficients of Asymmetric-Top Molecules III. Sextic Coefficients**, *J. Chem. Phys.* **48**, 4517–4524 (1968).
- [12] G. WINNEWISSE, **Millimeter Wave Rotational Spectrum of HSSH and DSSD II. Anomalous K Doubling Caused by Centrifugal Distortion in DSSD**, *J. Chem. Phys.* **56**, 2944–2954 (1972).
- [13] B. P. VAN EIJCK, **Reformulation of Quartic Centrifugal Distortion Hamiltonian**, *J. Mol. Spectrosc.* **53**, 246–249 (1974).
- [14] K. YAMADA AND M. TAKAMI, **High-Resolution Infrared Spectrum of Hydrazoic Acid: The ν_3 Fundamental by a Tunable Diode Laser**, *J. Mol. Spectrosc.* **84**, 431–446 (1980).
- [15] H. H. NIELSEN, **The Vibration-Rotation Energies of Molecules and their Spectra in the Infra-Red**, Seiten 173–313 in S. FLÜGGE, **Handbuch der Physik**, Band XXXVII/1, Springer-Verlag, Berlin (1959).
- [16] J. K. G. WATSON, **The Vibration-Rotation Hamiltonian of Linear Molecules**, *Mol. Phys.* **19**, 465–487 (1970).
- [17] K. M. T. YAMADA, F. W. BIRSS, AND M. R. ALIEV, **Effective Hamiltonian for Polyatomic Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 347–356 (1985).
- [18] M. NIEDENHOFF AND K. M. T. YAMADA, **Systematic Calculation of Vibration-Rotation Energy Levels of a Linear Molecule with Two Bending Modes**, *J. Mol. Spectrosc.* **157**, 182–197 (1993).
- [19] T. OKA, **Vibration-Rotation Interaction in Symmetric-Top Molecules and the Splitting between A_1 and A_2 Levels**, *J. Chem. Phys.* **47**, 5410–5426 (1967).
- [20] H. LICHAU, **Millimeterwellenspektroskopie am Heterokumulierten Trikohlenstoff-oxidsulfid C_3OS** , *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1996).
- [21] P. R. BUNKER, **Quasilinear and Quasiplanar Molecules**, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **34**, 59–75 (1983).
- [22] J. T. HOUGEN, P. R. BUNKER, AND J. W. C. JOHNS, **The Vibration-Rotation Problem in Triatomic Molecules Allowing for a Large-Amplitude Bending Vibration**, *J. Mol. Spectrosc.* **34**, 136–172 (1970).
- [23] J. H. MEAL AND S. R. POLO, **Vibration-Rotation Interaction in Polyatomic Molecules I. The Zeta Matrices**, *J. Chem. Phys.* **24**, 1119–1125 (1956).
- [24] K. SARKA, **The Vibration-Rotation Hamiltonian of the Tetratomic Quasilinear Molecule**, *J. Mol. Spectrosc.* **38**, 545–548 (1971).
- [25] A. WIERZBICKI, J. KOPUT AND M. KREGLEWSKI, **The Large-Amplitude Motions in Quasi-Symmetric Top Molecules with Internal C_{3v} Rotors**, *J. Mol. Spectrosc.* **99**, 102–115 (1983).
- [26] R. WALLACE AND C. V. S. R. RAO, **Large Amplitude Hamiltonian of a Triatomic Molecule**, *Z. Naturforsch.* **32a**, 1450–1456 (1977).
- [27] P. R. BUNKER AND J. M. R. STONE, **The Bending-Rotation Hamiltonian for the Triatomic Molecule and Application to HCN and H_2O** , *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 310–332 (1972).
- [28] A. R. HOY AND P. R. BUNKER, **The Effective Rotation-Bending Hamiltonian of a Triatomic Molecule and Its Application to Extreme Centrifugal Distortion in**

- the Water Molecule, *J. Mol. Spectrosc.* **52**, 439–456 (1974).
- [29] A. R. HOY AND P. R. BUNKER, **A Precise Solution of the Rotation Bending Schrödinger Equation for a Triatomic Molecule with Application to the Water Molecule**, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 1–8 (1979).
- [30] P. R. BUNKER AND B. M. LANDSBERG, **The Rigid Bender and Semirigid Bender Models for the Rotation-Vibration Hamiltonian**, *J. Mol. Spectrosc.* **67**, 374–385 (1977).
- [31] P. R. BUNKER, B. M. LANDSBERG, AND B. P. WINNEWISSER, **HCNO as a Semirigid Bender**, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 9–25 (1979).
- [32] S. C. ROSS, **OCCCS, NCNCS, NCNCO, and NCNNN as Semirigid Benders**, *J. Mol. Spectrosc.* **132**, 48–79 (1988).
- [33] C. H. TOWNES AND A. L. SCHAWLOW, **Microwave Spectroscopy**, Dover Publications, New York (1975).

Kapitel 4

MILLIMETERWELLEN-SPEKTROSKOPIE IN DER FREQUENZDOMÄNE

Wenngleich im Rahmen der vorliegenden Dissertation auch rotationsaufgelöste Vibrationsspektren diskutiert werden, lag das Schwergewicht der experimentellen Arbeiten doch bei der Aufnahme reiner Rotationsspektren. Ganz allgemein läßt sich sagen, daß reine Rotationsübergänge leichter, zwei- und dreiatomiger Moleküle vom Bereich der Millimeterwellen bis ins ferne Infrarot hinein beobachtet werden können, wohingegen sich reine Rotationsübergänge mittelschwerer, drei- und mehratomiger Moleküle vom Bereich der Mikrowellen bis in den Bereich der Submillimeterwellen beobachten lassen. Eine ungefähre Einordnung der einzelnen Bereiche in das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung nach Frequenz ν , Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ kann Tabelle 4.1 entnommen werden. Keinesfalls handelt es sich hierbei jedoch um feststehende

Tabelle 4.1 Untergliederung des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung zwischen 30 cm und 50 μm .

	ν /GHz	$\tilde{\nu}$ /cm ⁻¹	λ /mm
Mikrowellen	1 - 60	0.03 - 2	300 - 5
Millimeterwellen	30 - 600	1 - 20	10 - 0.5
Submillimeterwellen	300 - 1500	10 - 50	1 - 0.2
fernes Infrarot	600 - 6000	20 - 200	0.5 - 0.05

Definitionen, vielmehr werden die Grenzen von verschiedenen Autoren mitunter recht unterschiedlich gezogen, je nachdem, welche Problemstellung im Vordergrund steht, ob die Einteilung anhand bestimmter Arten von Übergängen oder anhand technischer Kriterien getroffen wird.

Bedingt durch die derzeitige apparative Ausstattung des Molekülspektroskopischen Laboratoriums am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität wurden Rotationsspektren der kovalenten Fulminate BrCNO, ClCNO und NCCNO jeweils in verschiedenen Intervallen im Millimeterwellen-Bereich zwischen 52 und 230 GHz aufgezeichnet, wohingegen keine Möglichkeit zur Aufnahme von Rotationsspektren im Mikrowellen-Bereich bestand, die gerade im Falle der Halogenfulminate eine sehr viel genauere Analyse der Kernhyperfeinaufspaltung ermöglicht hätten. Auf der anderen Seite konnten jedoch im Rahmen loser Kollaborationen mit der Universität zu Köln und mit der Ohio State University einige Rotationsspektren bei höheren Frequenzen bis zum Teil oberhalb von 600 GHz aufgezeichnet werden. Nach einem kurzen Abriß über die historische Entwicklung der Laborspektroskopie vom Mikrowellen- bis zum Submillimeterwellen-Bereich soll daher zunächst auf einige Grundlagen insbesondere der

Millimeterwellen-Spektroskopie eingegangen werden, und anschließend sollen die einzelnen Spektrometer vorgestellt werden.

Die Entwicklungen in der Hochfrequenztechnik während des Zweiten Weltkriegs ermöglichten ab Ende der vierziger Jahre die routinemäßige Aufzeichnung von Rotationsspektren mit kontinuierlich durchgestimmten Strahlungsquellen im Bereich der Mikrowellen. In den beiden folgenden Jahrzehnten gelangt es GORDY und Mitarbeitern, durch Frequenzvervielfachung auch den gesamten Bereich der Millimeterwellen und teilweise sogar den Bereich der Submillimeterwellen bis etwa 800 GHz zugänglich zu machen, wobei allerdings auf den höheren Harmonischen die emittierte Leistung nicht nur um Größenordnungen schwächer war als auf der Grundfrequenz, sondern zudem stark frequenzabhängig.

Einen grundlegenden Wandel erfuhr die Mikrowellen-Spektroskopie ab Mitte der siebziger Jahre, als FLYGARE und Mitarbeiter aus der NMR-Spektroskopie das FOURIER-Transform-Konzept übernahmen. Hierbei wird das Spektrum nicht mehr in der Frequenzdomäne mit einer kontinuierlich durchgestimmten Strahlungsquelle aufgezeichnet, sondern durch einen kurzen, intensiven Puls werden RABI-Oszillationen erzeugt und deren Abklingverhalten in der Zeitdomäne untersucht, woraus anschließend durch FOURIER-Transformation das Spektrum in der Frequenzdomäne errechnet wird. Nach EKKERS und FLYGARE kann auf diesem Wege bei gleicher Meßzeit eine bis zu zwanzigfache Verbesserung der Empfindlichkeit erzielt werden [1]. Durch die Synchronisation dieses Meßprinzips mit einem gepulsten Molekularstrahl erhält man eine Apparatur, die in verschiedenen Varianten bis heute mit großem Erfolg zur Aufnahme der Rotationsspektren von kalten Molekülen im Mikrowellen-Bereich eingesetzt wird [2]. Im Millimeterwellen-Bereich läßt sich dieses Konzept hingegen mangels geeigneter Strahlungsquellen mit hinreichender Leistung bisher nicht einsetzen.

Dennoch haben sich in den zurückliegenden Jahren auch in der Millimeterwellen- und Submillimeterwellen-Spektroskopie einschneidende Veränderungen ergeben. Durch das Ende des Kalten Krieges und die damit verbundene Öffnung der Sowjetunion gegen Ende der achtziger und Beginn der neunziger Jahre stehen nunmehr in Gestalt der vom ehemaligen sowjetischen Kombinat ISTOK zunächst für militärische Zwecke entwickelten hochfrequenten Rückwärtswellenoszillatoren (BWO, von engl. *Backward Wave Oscillator*) weltweit relativ preiswerte, über einen weiten Bereich kontinuierlich durchstimbare Strahlungsquellen hoher spektraler Reinheit für die Millimeterwellen- und Submillimeterwellen-Spektroskopie bis deutlich oberhalb der Terahertz-Marke zur Verfügung. Die Ausgangsleistung eines solchen Rückwärtswellenoszillators liegt mit einigen Milliwatt zwar nicht erheblich über der maximalen Ausgangsleistung eines Vervielfachers nach GORDY im entsprechenden Frequenzbereich, ist jedoch wesentlich weniger stark frequenzabhängig. Durch den Einsatz dieser Rückwärtswellenoszillatoren können Spektren im Millimeterwellen- und Submillimeterwellen-Bereich jetzt vergleichsweise schnell und ohne Unterbrechungen auch über größere Frequenzintervalle mit gleichbleibend hoher Empfindlichkeit aufgezeichnet werden.

4.1 Grundlagen der Millimeterwellen-Spektroskopie

Beträgt die Energie eines Photons im sichtbaren Bereich rund 2 eV und im mittleren Infrarot immerhin noch rund $\frac{1}{4}$ eV, so liegt sie im Millimeterwellen-Bereich nur noch um 1 meV und

im Mikrowellen-Bereich bereits unterhalb von $\frac{1}{4}$ meV, was die Detektion zunehmend schwieriger macht. Da zudem insbesondere im Mikrowellen-Bereich die Absorptionskoeffizienten von Rotationsübergängen sehr klein sind und im allgemeinen weniger als 0.1 % der eingestrahnten Leistung absorbiert wird, ist das Verhältnis von Signal zu Rauschen gerade im Mikrowellen-Bereich sehr ungünstig. Aufgrund der höheren Energie der Photonen, der Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten vom Quadrat der Übergangsfrequenz und der höheren Population der Rotationsniveaus ist die grundsätzliche Situation im Millimeterwellen-Bereich etwas günstiger, andererseits nimmt aber mit zunehmender Frequenz die Ausgangsleistung der Strahlungsquellen deutlich ab. Die übliche Vorgehensweise in der Mikrowellen- und Millimeterwellen-Spektroskopie mit kontinuierlich durchgestimmten Strahlungsquellen ist daher diejenige, das Signal zu modulieren und das Rauschen durch phasenempfindliche Detektion soweit wie möglich zu unterdrücken. Hierzu stehen im wesentlichen zwei Verfahren zur Verfügung, die STARK-Modulation und die Frequenz-Modulation. Bei der STARK-Modulation wird die gasförmige Probe einem elektrischen Wechselfeld einer Frequenz in der Größenordnung von 100 kHz ausgesetzt, wodurch die Rotationsniveaus und damit auch die Rotationsübergänge periodisch aufgespalten werden. Als Konsequenz daraus oszillieren das Signal bei der Übergangsfrequenz des nicht aufgespaltenen Übergangs und die Signale bei den Übergangsfrequenzen des aufgespaltenen Übergangs mit bekannter Frequenz in entgegengesetzter Phase. Bei der Frequenz-Modulation wird die Oszillation des Signals hingegen durch Modulation der eingestrahnten Frequenz als Trägerfrequenz erzeugt.

Je nach Frequenzbereich und Modulationsart stehen verschiedene Typen von Absorptionszellen zur Verfügung. Für die Untersuchung von reaktiven Molekülen im Millimeterwellen-Bereich ist jedoch eine freistehende Absorptionszelle aus Glas in jedem Fall den verschiedenen Typen von Hohlleitern vorzuziehen [3]. Durch die verglichen mit den in diesem Frequenzbereich sehr klein dimensionierten Hohlleitern sehr viel geringere Häufigkeit von Wandstößen verspricht dieser Aufbau generell eine deutlich erhöhte Lebensdauer der Moleküle, und insbesondere solcher Moleküle, deren Zersetzung durch Metalloberflächen katalysiert wird. Aus praktischen Erwägungen scheidet damit gleichzeitig die STARK-Modulation aus. Nachstehend sollen nun kurz verschiedene Strahlungsquellen und Detektoren für den Mikrowellen- und Millimeterwellen-Bereich diskutiert werden, und zum Abschluß erscheinen einige Anmerkungen zu Linienbreiten und Linienprofilen von Rotationsübergängen im Millimeterwellen-Bereich sowie zur phasenempfindlichen Detektion angebracht.

4.1.1 Strahlungsquellen für den Mikrowellen- und Millimeterwellen-Bereich

Die gängigsten Strahlungsquellen für den Mikrowellen-Bereich sind Reflex-Klystrons, die bis zu etwa 80 GHz eingesetzt werden können. In einem solchen Klystron werden Elektronen mit Spannungen von etwa 300 bis 3000 V durch einen Resonator beschleunigt und von einem Reflektor, einer Elektrode mit einem Potential von bis zu -300 V, zurückreflektiert. Sind die Resonatordimensionen und die Beschleunigungsspannung geeignet aufeinander abgestimmt, so wird im Resonator ein elektromagnetisches Wechselfeld erzeugt, unter dessen Einfluß die Elektronen je nach Phase beschleunigt oder abgebremst und so zu Paketen gebündelt werden. Die vom Reflektor zurückkommenden Pakete verstärken ihrerseits das elektromagnetische Wechselfeld im Resonator, so daß elektromagnetische Strahlung ausgekoppelt werden kann. Klystrons haben mit bis zu einigen Watt vergleichsweise hohe Ausgangsleistungen, zum Durchstimmen der Frequenz müssen jedoch die Resonatordimensionen und die Beschleunigungsspannung simultan verändert werden. Durch Verändern der Beschleunigungsspannung alleine kann die Frequenz nur um we-

nige Megahertz variiert werden, da ansonsten die Resonanzbedingung nicht mehr erfüllt ist.

Rückwärtswellenoszillatoren sind eine Variante der Wanderfeldröhre. In einem Rückwärtswellenoszillator werden mit Spannungen von einigen Kilovolt beschleunigte Elektronen mittels eines starken Magnetfelds in der Größenordnung von bis zu einem Tesla durch eine Verzögerungsleitung mit wellenförmig strukturierter Oberfläche geführt. Durch die periodische Änderung des Querschnitts wird in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung ein elektromagnetisches Wechselfeld aufgebaut, wodurch die Elektronen ähnlich wie im Klystron zu Paketen gebündelt werden und ihrerseits das elektromagnetische Wechselfeld verstärken. Die Bezeichnung Rückwärtswellenoszillator rührt daher, daß die für den Energietransport maßgebliche Gruppengeschwindigkeit der elektromagnetischen Welle im Gegensatz zur Phasengeschwindigkeit dem Elektronenstrahl entgegengerichtet ist. Entsprechend wird die elektromagnetische Strahlung an der Kathodenseite der Verzögerungsleitung ausgekoppelt. Anders als Klystrons können Rückwärtswellenoszillatoren durch Verändern der Beschleunigungsspannung über einen weiten Bereich von bis zu $\pm 20\%$ durchgestimmt werden, wobei die spektrale Reinheit der ausgekoppelten elektromagnetischen Strahlung zum Teil besser als 10 kHz ist. Auch lassen sich mit Rückwärtswellenoszillatoren sehr viel höhere Frequenzen als mit Klystrons erzielen. Allerdings haben Rückwärtswellenoszillatoren bei niedrigen Frequenzen eine deutlich geringere Ausgangsleistung als Klystrons; bei hohen Frequenzen, die mit Klystrons nur über Frequenzvervielfachung zugänglich sind, sind die Ausgangsleistungen hingegen vergleichbar.

Ein schwerwiegenderer Nachteil der Rückwärtswellenoszillatoren ist hingegen die hohe Empfindlichkeit der bei gegebener Beschleunigungsspannung erzeugten Frequenz gegenüber externen Einflüssen. Durch die steile Frequenz-Spannungs-Charakteristik insbesondere der von ISTOK gefertigten Rückwärtswellenoszillatoren von bis zu 100 MHz/V führen insbesondere bereits geringfügige Instabilitäten in der Beschleunigungsspannung zu merklichen Schwankungen der Frequenz. Anders als Klystrons, die auch unstabilisiert betrieben werden können, werden Rückwärtswellenoszillatoren daher in aller Regel über einen phasenstabilen Regelkreis (PLL, von engl. *Phase-Lock Loop*) in Frequenz und Phase gegen einen Referenzoszillator abgeglichen.

Eine alternative Strahlungsquelle für niedrigere Frequenzen sind GUNN-Dioden. Diese GaAs-Halbleiter zeichnen sich durch niedrige Betriebsspannungen und hohe Ausgangsleistungen aus, können jedoch nur über einen kleinen Bereich durchgestimmt werden.

Als Strahlungsquelle für höhere Frequenzen besteht schließlich auch die Möglichkeit, die Seitenbänder zu nutzen, die in nichtlinearen Bauelementen beim Mischen der Frequenzen von Lasern im optischen oder infraroten Bereich mit der Frequenz einer Strahlungsquelle im Mikrowellen-Bereich erzeugt werden. Aufgrund des hohen experimentellen Aufwands und vergleichsweise geringer Ausgangsleistungen werden solche System jedoch eher im fernen Infrarot als im Millimeterwellen- und Submillimeterwellen-Bereich eingesetzt.

4.1.2 Detektoren für den Mikrowellen- und Millimeterwellen-Bereich

Im Mikrowellen-Bereich werden üblicherweise SCHOTTKY-Punktkontaktdioden als Detektoren verwendet. Eine solche Diode besteht aus einem dünnen Metalldraht, zumeist Wolfram, der über einen Punktkontakt mit einem Halbleiter wie Silicium verbunden ist. Aufgrund ihrer extrem kleinen Kapazität sind diese Dioden auch bei hohen Frequenzen als Gleichrichter geeignet, so

daß durch die auftreffenden Mikrowellen ein Gleichstrom erzeugt wird. Im allgemeinen liegt dieser bei ungefähr einem Milliampere pro Milliwatt. Das Rauschen eines solchen Detektors wird von zwei additiven Beiträgen bestimmt, dem thermischen Rauschen und dem Diodenrauschen. Das thermische Rauschen oder JOHNSON-Rauschen P_T wird durch thermische Fluktuation der Elektronen im Halbleiter hervorgerufen und ist proportional zur Temperatur:

$$P_T \sim T, \quad (4.1)$$

wohingegen das Diodenrauschen P_D im wesentlichen unabhängig von der Temperatur, aber proportional zum Quadrat des Diodenstroms I und näherungsweise antiproportional zur verwendeten Modulationsfrequenz ν_{mod} ist:

$$P_D \sim \frac{I^2}{\nu_{\text{mod}}}. \quad (4.2)$$

Durch die Wahl hinreichend hoher Modulationsfrequenzen, typischerweise in der Größenordnung von 100 kHz, kann das Diodenrauschen daher weitgehend unterdrückt werden.

SCHOTTKY-Punktkontaktdioden können auch im Millimeterwellen-Bereich verwendet werden, als Alternative lassen sich aber bereits hier Photoleiter in Form von *Hot-Electron*-Bolometern einsetzen. Im Prinzip funktioniert ein solcher Detektor so, daß durch die auftreffende elektromagnetische Strahlung die mittlere Temperatur T_e der Elektronen im Leitungsband eines Halbleiters erhöht wird, wodurch deren Beweglichkeit mit $T_e^{3/2}$ ansteigt. Gemessen wird die resultierende Änderung der Leitfähigkeit bzw. des Widerstands. Aufgrund dieses Meßprinzips können diese Bolometer anders als SCHOTTKY-Punktkontaktdioden nicht bei Raumtemperatur betrieben werden, sondern müssen auf möglichst tiefe Temperaturen abgekühlt werden. Ein geeignetes Halbleiter-Material, daß auch bei Temperaturen von wenigen Kelvin noch eine ausreichende Elektronendichte im Leitungsband aufweist, ist insbesondere Indiumantimonit InSb; im Millimeterwellen-Bereich werden daher üblicherweise InSb-Bolometer verwendet, die mit flüssigem Helium auf 4.3 K abgekühlt werden. Gegenüber SCHOTTKY-Punktkontaktdioden haben solche Bolometer allerdings den Nachteil, daß die realisierbare Modulationsfrequenz auf einige Kilohertz begrenzt bleibt. Als Faustregel läßt sich formulieren, daß unterhalb von etwa 150 GHz die SCHOTTKY-Punktkontaktdioden ein günstigeres Verhältnis von Signal zu Rauschen bieten, wohingegen oberhalb von etwa 200 GHz die InSb-Bolometer die besseren Eigenschaften haben.

4.1.3 Linienbreiten und Linienprofile

Im Millimeterwellen-Bereich liegt die durch spontane Emission begrenzte natürliche Lebensdauer eines angeregten Zustands etwa zwischen einem Tag und einer Minute, und entsprechend ist die natürliche Linienbreite eines Rotationsübergangs im Absorptionsspektrum mit 2 μHz bis 2 mHz vernachlässigbar klein. Folglich wird das homogene Linienprofil von der Druck-Verbreiterung bestimmt, und da Rotationsübergänge bei Drücken weit unterhalb von 10 mbar untersucht werden, kann hier anstelle des recht komplexen VAN VLECK-WEISSKOPF-Profiles das einfachere LORENTZ-Profil zur Beschreibung des homogenen Linienprofils herangezogen werden:

$$\frac{\alpha(\nu)}{p} = C_p \nu^2 \left[\frac{(\Delta\nu)_p}{(\nu - \nu_0)^2 + (\Delta\nu)_p^2} \right], \quad (4.3)$$

wobei für $(\Delta\nu)_p$, die halbe Linienbreite in halber Höhe als Funktion des Drucks p gilt:

$$(\Delta\nu)_p = (\Delta\nu)_1 \cdot p. \quad (4.4)$$

Indem nun die Druckverbreiterungskoeffizienten $(\Delta\nu)_1$ bei nicht zu hohen Drücken üblicherweise um 10 MHz/mbar liegen, ergibt sich bei einem typischen Druck von 10^{-2} mbar für die Linienbreite in halber Höhe ein Richtwert von 200 kHz.

Zusätzlich zur Druck-Verbreiterung ist noch ein inhomogener Beitrag in Form der DOPPLER-Verbreiterung zu berücksichtigen, die sich aus den unterschiedlichen Geschwindigkeiten der absorbierenden Moleküle ergibt. Unter dem alleinigen Einfluß der DOPPLER-Verbreiterung nimmt das Linienprofil die Form eines GAUSS-Profiles an:

$$\frac{\alpha(\nu)}{p} = C_D \nu^2 \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{(\Delta\nu)_D} \right)^2 \right], \quad (4.5)$$

wobei $(\Delta\nu)_D$, die halbe Linienbreite in halber Höhe als Funktion der Übergangsfrequenz ν_0 bei einer Temperatur T und einer Molekülmasse M näherungsweise gegeben ist durch:

$$(\Delta\nu)_D = 3.58 \cdot 10^{-7} \cdot \sqrt{\frac{T/\text{K}}{M/\text{u}}} \cdot \nu_0. \quad (4.6)$$

Gemäß Tabelle 4.2 errechnen sich aus dieser Beziehung bei 300 K für die hier behandelten Moleküle im Millimeterwellen-Bereich Linienbreiten in halber Höhe zwischen 100 kHz und 1 MHz,

Tabelle 4.2 DOPPLER-Breiten der untersuchten kovalenten Fulminate und Heterokumulene bei 300 K.

Molekül	M/u	$2(\Delta\nu)_D$
NCCNO	68.0011	$1.50 \cdot 10^{-6} \cdot \nu_0$
$^{35}\text{ClCNO}$	76.9668	$1.41 \cdot 10^{-6} \cdot \nu_0$
$^{79}\text{BrCNO}$	120.9163	$1.13 \cdot 10^{-6} \cdot \nu_0$
OC_3S	83.9670	$1.35 \cdot 10^{-6} \cdot \nu_0$
OC_5S	107.9670	$1.19 \cdot 10^{-6} \cdot \nu_0$

womit DOPPLER-Verbreiterung und Druck-Verbreiterung in derselben Größenordnung liegen. In diesem Fall wird das Linienprofil durch die Faltung eines GAUSS-Profiles und eines LORENTZ-Profiles, durch ein VOIGT-Profil beschrieben, für das kein einfacher analytischer Ausdruck mehr angegeben werden kann.

4.1.4 Phasenempfindliche Detektion

Die phasenempfindlichen Detektion eines modulierten Signals wird durch einem phasenempfindlichen Verstärker (LIA, von engl. *Lock-In Amplifier*) erreicht, der technisch gesehen einen Überlagerungsempfänger auf die Zwischenfrequenz Null darstellt. Vereinfacht kann man sich vorstellen, daß über eine definierte Integrationszeit nur diejenigen Komponenten des eingehenden Signals aufaddiert werden, die in gleicher Frequenz und Phase wie ein Bezugssignal oszillieren. Auf diese Weise wird das statistische Rauschen weitgehend herausgefiltert.

Ist bei Frequenzmodulation der Modulationshub $\Delta\nu$, also der Betrag, um den die Trägerfrequenz ν mit der Modulationsfrequenz ν_{mod} variiert wird, klein gegenüber der Linienbreite eines

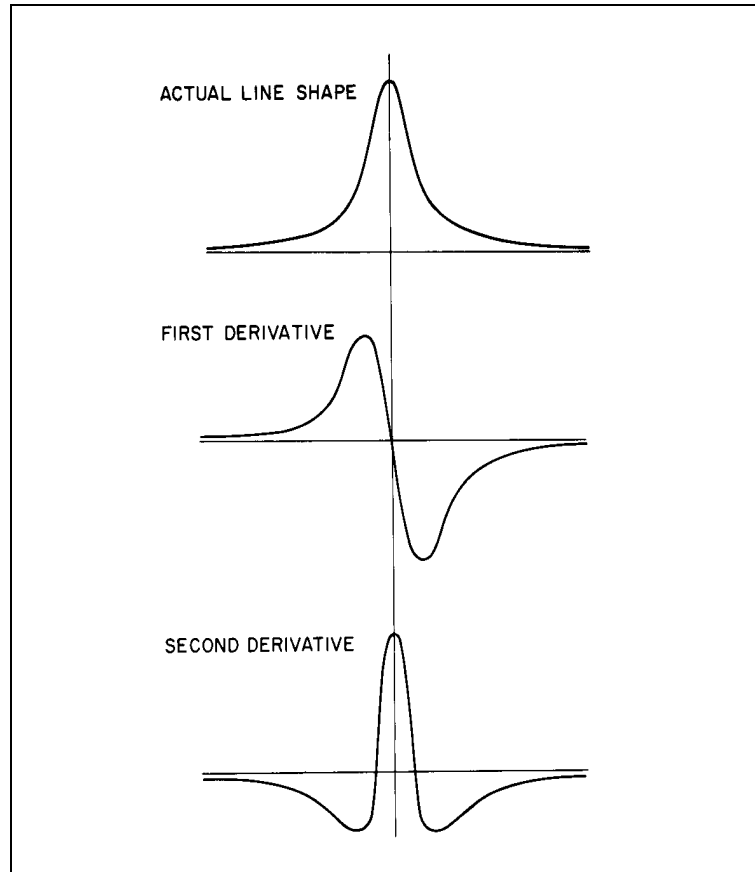


Abbildung 4.1 Linienformen in nullter bis zweiter Ableitung. Entnommen aus [5].

Rotationsübergangs, so kann man für die Änderung ΔS des Signals mit der Zeit formulieren [4]:

$$\Delta S \sim \Delta\nu \left[\frac{\Delta\nu}{4} \cdot \frac{d^2\alpha}{d\nu^2} + \frac{d\alpha}{d\nu} \sin \omega t - \frac{\Delta\nu}{4} \cdot \frac{d^2\alpha}{d\nu^2} \cos 2\omega t - \frac{(\Delta\nu)^2}{24} \cdot \frac{d^3\alpha}{d\nu^3} \sin 3\omega t + \dots \right], \quad (4.7)$$

wobei ω als Abkürzung für $2\pi\nu_{\text{mod}}$ steht. Sind also Bezugsfrequenz und Modulationsfrequenz identisch, so erhält man in $1f$ -Demodulation ein Signal, das bei übereinstimmenden oder um 180° verschobenen Phasen der ersten Ableitung des Linienprofils entspricht, und mithin wird das Absorptionsspektrum als Derivativspektrum erster Ordnung aufgezeichnet. Ist die Bezugsfrequenz hingegen doppelt so groß wie die Modulationsfrequenz, so entspricht das in $2f$ -Demodulation erhaltene Signal der zweiten Ableitung des Linienprofils und man erhält ein Derivativspektrum zweiter Ordnung. Zur näheren Erläuterung mag Abbildung 4.1 dienen.

Um im Derivativspektrum möglichst intensive Signale zu erhalten, wird der Modulationshub in der Praxis allerdings so gewählt, daß er in der gleichen Größenordnung wie die Linienbreite liegt. Bei noch größeren Modulationshuben nimmt die Intensität der Signale hingegen kaum noch zu, wohingegen die Linienform im Derivativspektrum merklich verbreitert wird. Verglichen mit $1f$ -Demodulation erhält man in $2f$ -Demodulation grundsätzlich merklich schwächere Signale, gleichzeitig werden im Derivativspektrum zweiter Ordnung aber Schwebungen des Untergrunds, die im Absorptionsspektrum durch stehende Wellen hervorgerufen werden, weitgehend unterdrückt [6].

4.2 Die Millimeterwellen-Spektrometer der Baureihe AM-MSP

Kommerzielle Hochfrequenzgeneratoren auf der Basis der von ISTOK gebauten Rückwärtswellenoszillatoren werden seit etwa fünf Jahren von der russischen Firma KVARZ¹ vertrieben. Mit einem aufgekauften Vorführgerät dieser Firma für den Frequenzbereich von 78 bis 118 GHz wurde von WAGENER in Gießen das erste Millimeterwellen-Spektrometer außerhalb des ehemaligen Ostblocks aufgebaut, das einen Rückwärtswellenoszillator als Strahlungsquelle verwendet [7]. Aufgrund der bereits diskutierten Vorteile dieses Konzepts gegenüber der bisherigen Technik der Vervielfachung der Grundfrequenz eines Klystrons wurde bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft die Finanzierung mehrerer Hochfrequenzgeneratoren für verschiedene Frequenzbereiche beantragt. Diese Geräte wurden dann allerdings nicht bei KVARZ, sondern jeweils zusammen mit einem Detektorsystem bei der in Chemnitz ansässigen Firma AMC² in Auftrag gegeben, da hier die Möglichkeit bestand, auf die technische Konzeption Einfluß zu nehmen. Wichtige Punkte waren hierbei das Vermeiden langer Totzeiten bei Schaltvorgängen und die einfache Anbindung des Spektrometers an einen handelsüblichen Rechner. Die für Frequenzmodulation ausgelegten Spektrometer der Baureihe AM-MSP wurden schließlich so konzipiert, daß sie problemlos mit jeder freistehenden Absorptionszelle kombiniert werden können: Die Spektrometer bestehen aus drei Einheiten, einem Referenzoszillator des Typs 2032 der Firma Marconi^{3,4}, einem Hochfrequenzgenerator, der gleichzeitig einen phasenempfindlichen Verstärker und den elektronischen Controller des Spektrometers enthält, und einem auf den jeweiligen Frequenzbereich abgestimmten Detektormodul, das sich aus einer SCHOTTKY-Punktkontaktdiode und einem Vorverstärker zusammensetzt. Zusätzlich wird ein Steuerprogramm mitgeliefert, mit dem sich der Controller mit einem *Personal Computer* über eine GPIB-Schnittstelle nach IEEE-488.2 -Standard ansteuern und auslesen läßt. Dieses Programm ist mittlerweile von JABS um einige Routinen zur Nachbearbeitung der aufgezeichneten Spektren erweitert worden [8].

Als erstes Spektrometer der Baureihe AM-MSP wurde Ende April 1996 das AM-MSP 3 für den Frequenzbereich zwischen 117 und 179 GHz ausgeliefert und insbesondere in den ersten Monaten sehr intensiv genutzt [9–11, 8, 12]. Anfang April 1997 folgten die anschließend bestellten Spektrometer AM-MSP 2 für den Frequenzbereich zwischen 77 und 119 GHz und AM-MSP 1 für den Frequenzbereich zwischen 52 und 79 GHz. Technisch unterscheiden sich diese Spektrometer nur in wenigen Details und sollen daher im folgenden gemeinsam beschrieben werden. Zuvor ist jedoch noch anzumerken, daß seit Herbst 1997 auch ein Frequenzvervielfacher auf der Basis einer planaren SCHOTTKY-Diode für das AM-MSP 2 zur Verfügung steht, der von MAIWALD in Köln entworfen und gebaut worden ist [13, 8]. Somit kann mit der derzeit vorhandenen Ausrüstung nicht nur der Frequenzbereich von 52 bis 179 GHz abgedeckt werden, sondern es sind, wenngleich mit rasch abnehmender Leistung, auch höhere Harmonische einer Grundfrequenz um 100 GHz zugänglich.

4.2.1 Technische Beschreibung der Spektrometer

Die Ausgangsleistung der in den Spektrometern der Baureihe AM-MSP eingesetzten Rückwärtswellenoszillatoren liegt bei einige Milliwatt, nimmt jedoch zu höheren Frequenzen recht deutlich ab. Liegt die abgestrahlte Leistung des Oszillators OB-70 im AM-MSP 1 noch zwischen 10

¹KVARZ Institute of Electronic Measurement, 176 Prospect Gagarina, Nizhny Novgorod, 603009 Russia

²AMC Analytik & Meßtechnik GmbH, Stollberger Straße 4a, 09119 Chemnitz

³Marconi Meßtechnik GmbH, Landsberger Straße 65, 82110 Germering

⁴Marconi Instruments Ltd, Longacres House, Norton Green Road, Stevenage, Hertfordshire SG1 2BA, UK

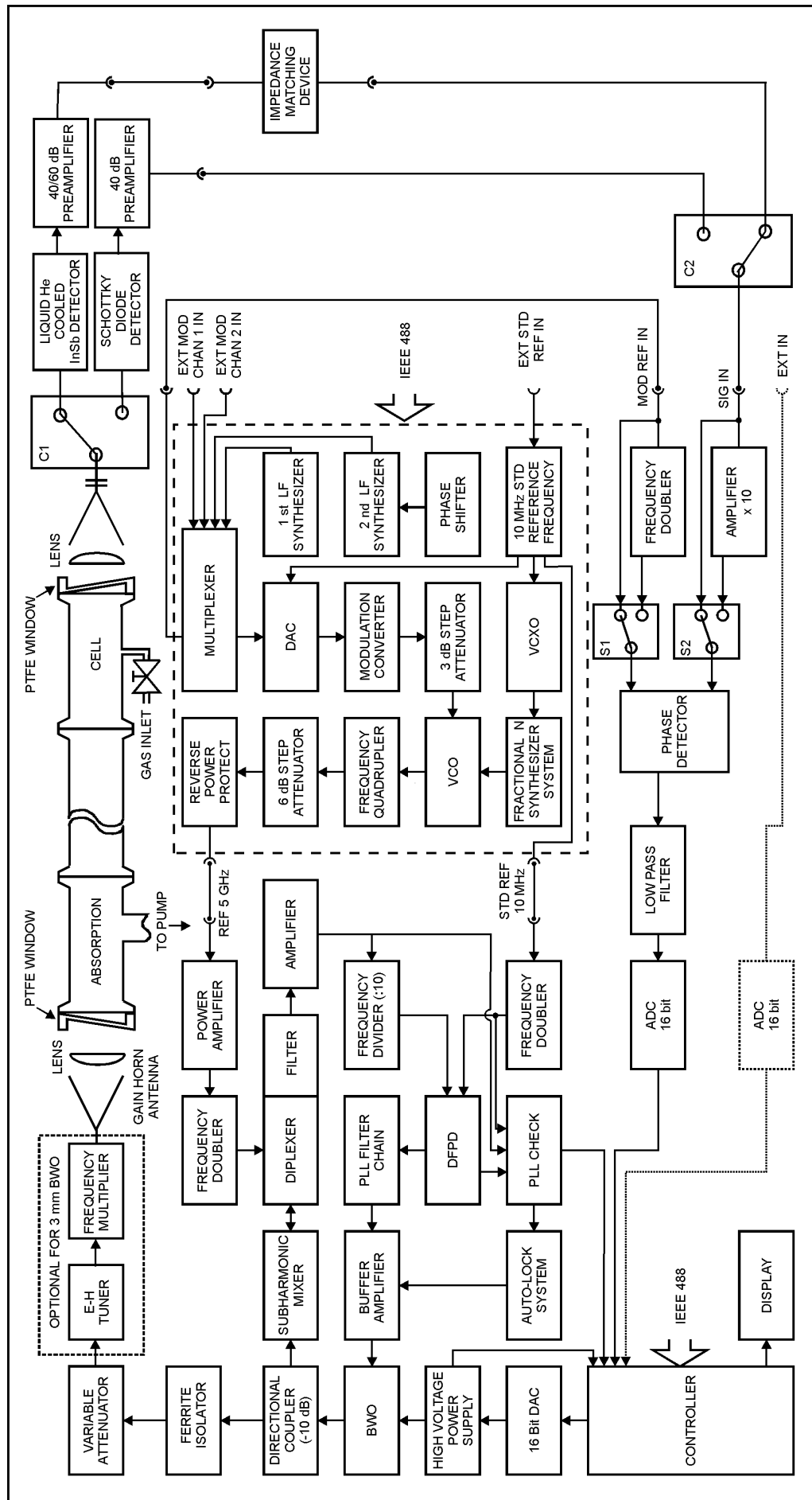


Abbildung 4.2 Blockschaltbild der Millimeterwellen-Spektrometer der Baureihe AM-MSP. Im großen gestrichelten Kasten sind die wesentlichen Bauteile des Referenzoszillators gezeigt, im kleinen gestrichelten Kasten die zur Vervielfachung der vom AM-MSP 2 abgestrahlten Frequenz notwendigen Komponenten. Berücksichtigt ist ferner die Wahlmöglichkeit zwischen der SCHOTTKY-Punktkontaktodiode und dem InSb-Bolometer als Detektor. Die gepunktete Sektion deutet die Möglichkeit zur Verwendung eines externen phasenempfindlichen Verstärkers an. Entnommen aus [8].

und 40 mW und diejenige des Oszillators OB-71 im AM-MSP 2 immerhin noch zwischen 8 und 24 mW, so liegt bereits die abgestrahlte Leistung des Oszillators OB-79 im AM-MSP 3 über dem gesamten Frequenzbereich von 117 bis 179 GHz deutlich unterhalb von 10 mW. Wie bereits eingangs erläutert, hängt die Frequenz eines Rückwärtswellenoszillators ausschließlich von der angelegten Beschleunigungsspannung ab. Die Frequenz-Spannungs-Kurve wird daher während der Fertigung experimentell bestimmt und als charakteristische Eigenschaft des betreffenden Oszillators in den Speicher des Controllers übertragen. Unter Verwendung eines digital/analog-Wandlers (DAC, von engl. *Digital-to-Analog Converter*) kann die Frequenz des freilaufenden Oszillators so mit einem Fehler von weniger als 10 MHz eingestellt werden. Da sich die Frequenz-Spannungs-Charakteristik durch Alterung des Oszillators im Laufe der Zeit etwas verschiebt, muß die abgespeicherte Frequenz-Spannungs-Kurve in Abständen von sechs bis zwölf Monaten korrigiert werden.

Zur präzisen Einregelung und zur Stabilisierung der gewünschten Frequenz werden in einem phasenstabilen Regelkreis -10 dB ⁵ des Ausgangssignals des Oszillators ausgekoppelt und auf den ersten Eingang eines Mischers gegeben, wohingegen an den zweiten Eingang des Mischers ein Referenzsignal bekannter Frequenz angelegt wird. Dieses Referenzsignal wird erzeugt, indem das Ausgangssignal des Referenzoszillators mit einer Leistung von $+13\text{ dBm}$ ⁶ und einer definierten Frequenz zwischen 4.0 und 5.4 GHz verstärkt und anschließend verdoppelt wird. Stimmen die Frequenzen beider Eingangssignale genau überein, so liegt eine der beim Mischen entstehenden Frequenzen bei exakt 200 MHz, ansonsten weicht sie etwas von diesem Wert ab. Diese Frequenz wird nun mit einem Bandpassfilter herausgefiltert und nach Verstärken mit einem Frequenzteiler auf ein Zehntel reduziert. Die resultierende Frequenz um 20 MHz wird dann in einem digitalen Frequenz- und Phasendetektor (DFPD, von engl. *Digital Frequency and Phase Detector*) mit einer Referenzfrequenz verglichen, die durch Verdoppeln aus den 10 MHz eines Frequenzstandards gebildet wird. Je nach Ausgangssignal dieses Detektors wird dann die Beschleunigungsspannung am Oszillator durch Addition einer Korrekturspannung geringfügig modifiziert, bis beide Frequenzen abgeglichen sind. Auf diese Weise kann eine spektrale Reinheit der erzeugten Millimeterwelle von deutlich unterhalb 5 kHz erzielt werden.

Die relative Drift des im Referenzoszillator integrierten Frequenzstandards, der gleichzeitig auch für den phasenstabilen Regelkreis verwendet werden kann, wird werksseitig mit maximal $5 \cdot 10^{-10}$ pro Tag bzw. $2 \cdot 10^{-7}$ pro Jahr angegeben [14]. Der letztgenannte Wert bietet gleichzeitig eine Abschätzung für den relativen Fehler des Frequenzstandards im Routinebetrieb des Spektrometers. Die über einen Bereich von 0 bis 50°C mit lediglich $5 \cdot 10^{-8}$ angegebene Temperaturabhängigkeit des Frequenzstandards kann demgegenüber vernachlässigt werden. Alternativ besteht auch die Möglichkeit, den Referenzoszillator und den phasenstabilen Regelkreis mit einem externen Frequenzstandard zu betreiben.

Die vom Oszillator erzeugte Millimeterwelle wird durch eine kurze, an den jeweiligen Frequenzbereich angepaßte Hohlleiter-Sektion abgeführt und passiert einen Ferrit-Isolator und einen von außen mechanisch regelbaren Abschwächer. Der Ferrit-Isolator absorbiert einen nicht unbeträchtlichen Anteil der Leistung, wird jedoch benötigt, um den Oszillator von zurücklaufenden Wellen abzuschirmen, die die spektrale Reinheit negativ beeinflussen könnten. Die Hohlleiter-Sektion geht schließlich in eine runde Kupferhorn-Antenne über, über die die Millimeterwelle in die Zelle

⁵Die Einheit dB, gesprochen Dezibel, bezeichnet das 10fache des dekadischen Logarithmus eines Verhältnisses.

⁶Die Einheit dBm gibt das 10fache des dekadischen Logarithmus einer in Milliwatt gemessenen Leistung an.

abgestrahlt wird.

Der Oszillator wird durchgestimmt, indem die Frequenz des Referenzoszillators in vorgewählten Schrittweiten und Zeitintervallen erhöht oder erniedrigt wird. Solange die Schrittweite einen Schwellenwert von 10 MHz nicht wesentlich überschreitet, bleibt der phasenstabile Regelkreis hierbei aktiv und ein zeitaufwendiges Einfangen des Oszillators nach jedem Frequenzschritt, wie es etwa noch bei dem Aufbau von WAGENER notwendig war [7], wird vermieden. Da die Linienbreite eines Rotationsübergangs im Millimeterwellen-Bereich lediglich in der Größenordnung von 1 MHz liegt und für molekülspektroskopische Zwecke Schrittweiten von wesentlich mehr als 100 kHz daher kaum sinnvoll sind, kann diese Bedingung als immer erfüllt angesehen werden. Entsprechend wird die Frequenzmodulation der erzeugten Millimeterwelle durch Modulation der Frequenz des Referenzoszillators erreicht. Üblicherweise wird hierzu einer der beiden baugleichen, im Referenzoszillator integrierten Modulationsoszillatoren verwendet, wohingegen der andere als Bezugoszillator für den phasenempfindlichen Verstärker dient. Auf diesem Wege lassen sich Modulationsfrequenzen von 5 bis 500 kHz und Modulationshübe von maximal 2 MHz realisieren. Die initiale Phasenverschiebung zwischen beiden Modulationsoszillatoren kann in Schritten von 0.1° programmiert werden. Alternativ zur sinusförmigen Modulation kann bis zu einer Modulationsfrequenz von 100 kHz auch dreiecksförmig moduliert werden. Hiervon wurde jedoch bisher ebensowenig Gebrauch gemacht wie von der Möglichkeit, ein externes Modulationssignal einzuspeisen.

Nach Passieren der Zelle wird die abgestrahlte Millimeterwelle im mitgelieferten Detektormodul wieder über eine runde Kupferhorn-Antenne und eine kurze Hohlleiter-Sektion auf eine SCHOTTKY-Punktkontaktdiode geleitet, deren Arbeitspunkt durch eine angelegte Vorspannung etwas verschoben ist, um das Verhältnis von Signal zu Rauschen zu optimieren. Das durch die auftreffende elektromagnetische Strahlung an der Diode erzeugte Signal wird mittels eines rauscharmen Vorverstärkers, dessen -3 dB -Bandbreite zwischen 5 kHz und 2 MHz liegt, in zwei Stufen um insgesamt $+40$ dB verstärkt. Das Rauschen des Signals bleibt hierbei im wesentlichen vom Rauschen der Diode bestimmt, wohingegen das Rauschen des Vorverstärkers nur einen untergeordneten Beitrag leistet.

Außer den mitgelieferten Detektormodulen wurde auch ein mit flüssigem Helium gekühlter InSb-Detektor des Typs QFI/2 der Firma QMC⁷ eingesetzt. In diesem Bolometer ist ein etwa 5×5 mm großes Plättchen von hochreinem n-InSb in einen Kryostaten des Typs MD1813 eingebettet. Vor Inbetriebnahme muß zunächst durch Auspumpen ein Isolationsvakuum von unter 10^{-3} mbar erzeugt werden, dann können beide Kammern des Kryostaten mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden. Nach einigen Stunden wird dann die Füllung der äußeren Kammer erneuert, wohingegen die innere Kammer ausgeleert und unmittelbar anschließend mit flüssigem Helium gefüllt wird. Zum Herunterkühlen werden etwa 3 l flüssiges Helium benötigt, und weitere 3 l sind zum Auffüllen der Kammer nötig. Im Routinebetrieb hält die Stickstofffüllung der äußeren Kammer etwa zwölf Stunden vor, die Heliumfüllung der inneren Kammer etwa 48 Stunden. Dieser Wert ist verglichen mit anderen Detektoren dieses Typs eindeutig zu niedrig und deutet auf ein Isolationsproblem hin, das jedoch nur mit sehr großem Aufwand zu beheben wäre. Der zugehörige Vorverstärker, der gleichzeitig auch die Spannungsversorgung des InSb-Halbleiters beinhaltet, kann auf Verstärkungen von $+40$ dB und von $+60$ dB eingestellt werden.

⁷QMC Instruments Ltd, Department of Physics, Queen Mary and Westfield College, 327 Mile End Road, London E1 4NS, UK

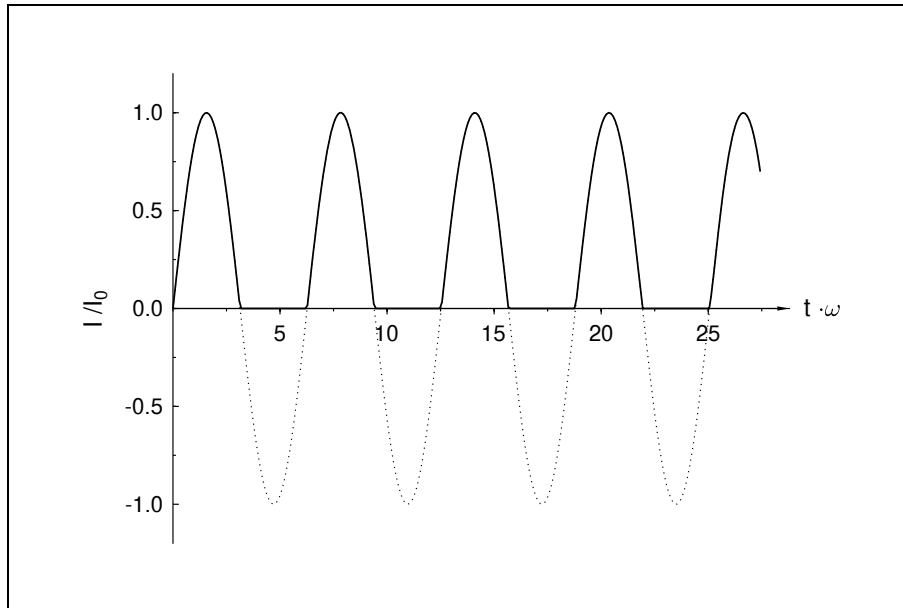


Abbildung 4.3 Verlauf der Stromstärke in einer Diode. Das auftreffende, sinusförmige Signal wird nur in einer Richtung durchgelassen.

Die Akkumulatoren, die den Vorverstärker mit Spannung versorgen, müssen nach etwa zwölf Betriebsstunden neu aufgeladen werden, wozu wieder etwa zwölf Stunden notwendig sind. Um diesen Vorverstärker zusammen mit dem internen phasenempfindlichen Verstärker des Spektrometers nutzen zu können, muß die Ausgangsimpedanz des Vorverstärkers an die abweichende Eingangsimpedanz des phasenempfindlichen Verstärkers angepaßt werden. Der Prototyp einer hierzu geeigneten Schaltung wurde von LEWEN in Köln gebaut [8], mittlerweile ist durch den Elektroniker des Instituts auch eine etwas robustere Variante dieser Schaltung angefertigt worden.

$2f$ -Demodulation läßt sich in den Spektrometern der Baureihe AM-MSP auf zwei unterschiedlichen Wegen erzielen: Einerseits können die Frequenzen beider Modulationsoszillatoren von vorneherein entsprechend gewählt werden, andererseits besteht auch die Möglichkeit, die Referenzfrequenz mit einem integrierten Verdoppler zu verdoppeln. Auf dem ersten Weg lassen sich im Prinzip auch $3f$ - und höhere Demodulationen erzielen, allerdings sind die Signale hier schon erheblich schwächer. Zur Abstimmung der Phasen am phasenempfindlichen Verstärker muß aufgrund unterschiedlicher imaginärer Widerstände im allgemeinen eine von Null verschiedene initiale Phasenverschiebung beider Modulationsoszillatoren eingestellt werden. Anzumerken ist noch, daß vor dem phasenempfindlichen Verstärker noch ein zusätzlicher Verstärker eingebaut ist, der optional zugeschaltet werden kann.

Im Betrieb des Spektrometers erfolgt die Aufzeichnung von Meßwerten synchron mit den Frequenzschritten des Oszillators: Nach dem Befehl zum Verändern der Frequenz wird eine vordefinierte Zeit, im Routinebetrieb zumeist 35 ms, abgewartet, bis die neue Frequenz eingeregelt ist. Danach wird am phasenempfindlichen Verstärker mit einer vorgewählten Integrationszeit von mindestens 20 ms ein Meßwert aufgezeichnet, mittels eines analog/digital-Wandlers (ADC, von engl. *Analog-to-Digital Converter*) ausgelesen und über den Controller an den Rechner geliefert, von wo dann der Befehl zum nächsten Frequenzschritt erfolgt. Bei der minimalen Integrationszeit von 20 ms liegt der Zeitbedarf für die Aufzeichnung eines Meßwertes bei knapp 100 ms.

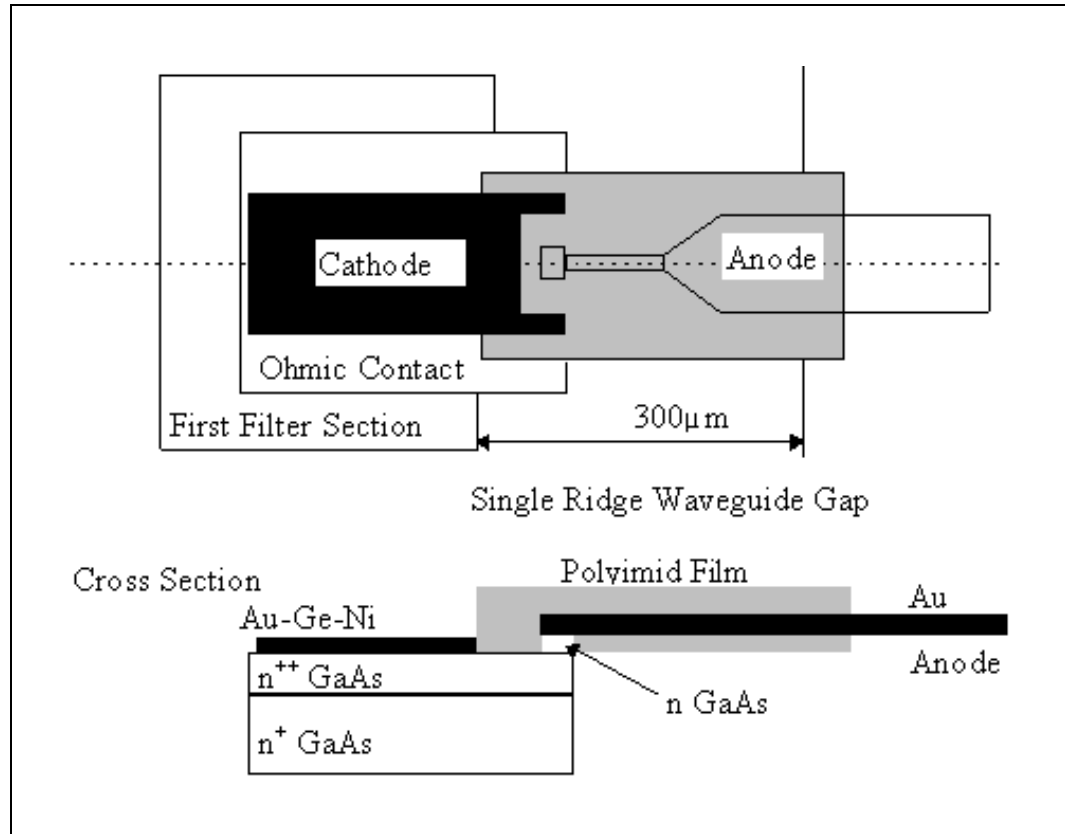


Abbildung 4.4 Schematische Darstellung der planaren SCHOTTKY-Diode. Entnommen aus [8].

Abschließend sind noch einige Worte über den Frequenzvervielfacher angebracht. Abgesehen von der planaren Anordnung, die ein deutlich größere mechanische Stabilität verspricht, funktioniert dieser Vervielfacher im Prinzip analog den als Detektoren eingesetzten SCHOTTKY-Punktkontaktdioden. Auch hier wird durch die auftreffenden Millimeterwellen ein Gleichstrom erzeugt, indem das sinusförmige Signal der Frequenz ν etwas vereinfacht betrachtet nur in einer Richtung durchgelassen wird, wodurch sich mit $\omega = 2\pi\nu$ der in Abbildung 4.3 gezeigte Verlauf der Stromstärke I ergibt. Dieser periodische Gleichstrom läßt sich auch als Überlagerung von Wechselströmen verschiedener Frequenz beschreiben; durch FOURIER-Analyse erhält man [15]:

$$I(t) = I_0 \cdot \left[\frac{1}{\pi} + \frac{1}{2} \sin \omega t - \frac{2}{\pi} \left(\frac{\cos 2\omega t}{3} + \frac{\cos 4\omega t}{15} + \frac{\cos 6\omega t}{35} + \dots \right) \right]. \quad (4.8)$$

Entsprechend werden neben der Grundfrequenz selbst auch ganzzahlige Vielfache der Grundfrequenz wieder abgestrahlt, wenngleich auch, wie bereits eingangs erwähnt, mit rasch abnehmender Intensität.

Nach einem von LEWEN und anderen erdachten Konzept [16] besteht die Diode wie in Abbildung 4.4 gezeigt aus einem etwa $170 \times 100 \mu\text{m}^2$ großen Plättchen aus n-GaAs als Kathode, das auf einer weniger als $2 \times 1 \mu\text{m}^2$ großen Fläche mit einem $300 \mu\text{m}$ langen Metallfinger aus Gold als Anode kontaktiert ist. Zur mechanischen Stabilisierung ist dieser SCHOTTKY-Kontakt durch Auftragen eines Films aus Polyimid geringer Dielektrizitätszahl fixiert. Der großflächige OHMSche Kontakt des Halbleiters wird über eine Gold-Germanium-Nickel-Legierung hergestellt und ist lediglich $8 \mu\text{m}$ vom SCHOTTKY-Kontakt entfernt, wodurch der Realanteil des Diodenwiderstands erheblich herabgesetzt wird.

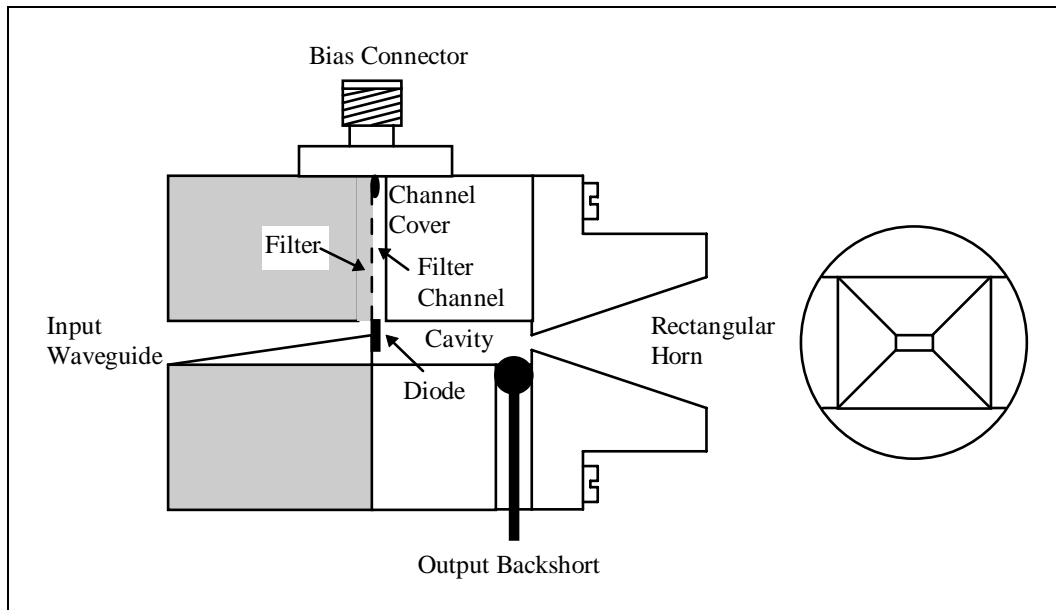


Abbildung 4.5 Schematische Darstellung des Frequenzvervielfachers. Entnommen aus [8].

Wie Abbildung 4.5 zu entnehmen, bildet die Diode im Vervielfacher den Abschluß des für Wellenlängen um 3 mm konzipierten Eingangshohlleiters, der sich innerhalb einer Strecke von 15 mm bis auf einen Spalt von $300\text{ }\mu\text{m}$ verjüngt. Auf der Ausgangsseite geht die Diode über in einen Hohlraum-Resonator, der von einem Backshort-Schieber abgeschlossen wird. An den Hohlraum-Resonator schließt sich eine Hornantenne an, über die die erzeugte elektromagnetische Welle abgestrahlt wird. Der rechteckige Eingang dieser Hornantenne ist mit $930 \times 420\text{ }\mu\text{m}$ so dimensioniert, daß er nur von Komponenten mit einer Frequenz größer als 161 GHz passiert werden kann. Auf diese Weise wird vermieden, daß neben den vervielfachten Frequenzen auch die sehr viel intensivere Grundfrequenz abgestrahlt wird. Zum Einstellen des Arbeitspunktes wird über eine ebene Filterstruktur eine Vorspannung an die Kathode angelegt. Ein möglichst verlustarmes Einkoppeln der Leistung in den Vervielfacher kann durch den Einbau eines E-H-Abstimmers zwischen den Ausgangshohlleiter des Oszillators im AM-MSP 2 und den Eingangshohlleiter des Vervielfachers erzielt werden.

Das Optimieren der einzelnen Parameter des Vervielfachers ist vergleichsweise komplex und kann nur anhand des beobachteten Spektrums, anhand einer Absorptionslinie vorgenommen werden. Die übliche Vorgehensweise ist diejenige, zunächst die Intensität der Linie ohne angelegte Vorspannung durch Drehen an den Mikrometerschrauben des E-H-Abstimmers und vorsichtiges Bewegen des Backshort-Schiebers zu maximieren und dann die Vorspannung zu optimieren. Für den Betrieb als Verdoppler liegt der optimale Diodenstrom nach MAIWALD *et al.* bei 3 mA [13]. Auf keinen Fall sollte der Diodenstrom 4 mA überschreiten.

4.2.2 Wahl der Aufnahmebedingungen

Für die Aufnahme der Rotationsspektren der kovalenten Fulminate und Heterokumulene wurde eine Absorptionszelle aus Glas mit einer Länge von 2.5 m und einem Innendurchmesser von 10 cm verwendet, die auf beiden Seiten mit Teflonfenstern abgeschlossen war. Um die Ausbil-

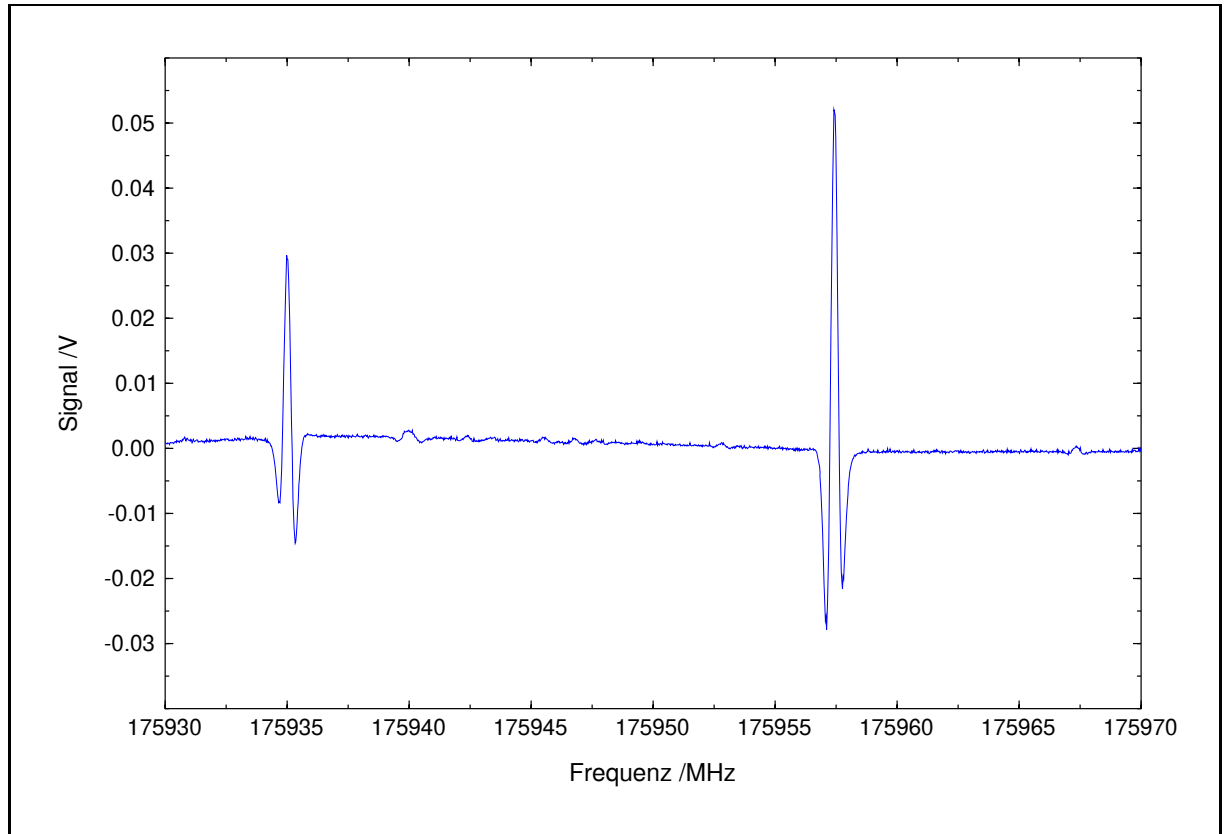


Abbildung 4.6 Schwebungsbedingt asymmetrische Linienformen im Übersichtsspektrum von NCCNO. Obwohl in $2f$ -Demodulation die Schwebungen des Untergrunds selbst fast vollständig unterdrückt sind, bleiben die Linienformen deutlich asymmetrisch.

derung von stehenden Wellen etwas zu vermindern, waren die Teflonfenster in einem Winkel von etwa 8.5° angeschrägt. Um während der Justage nicht nur die Position des Detektor, sondern auch die Position der Strahlungsquelle verändern zu können, wurden Hochfrequenzgenerator und Referenzoszillator auf einen in allen drei Raumrichtungen verstellbaren Tisch gestellt. Da kein präziser, an eine Atomuhr gekoppelter Frequenzstandard zur Verfügung stand, mußten alle Messungen mit dem internen Frequenzstandard des Referenzoszillators durchgeführt werden.

Aufgrund der in Abschnitt 4.2.1 dargelegten Vorteile wurden wie auch in allen vorangegangenen Untersuchungen [9–11, 8, 12] sämtliche Spektren in $2f$ -Demodulation aufgezeichnet. Anders als die Schwebungen des Untergrunds selbst läßt sich jedoch mitunter der Einfluß dieser Schwebungen auf die Symmetrie der Linienform weniger gut unterdrücken. Besonders kritisch ist in diesem Zusammenhang die Phasendifferenz zwischen dem modulierten Signal und dem Bezugssignal am phasempfindlichen Detektor. Ein nicht unbedingt typisches, dafür aber instruktives Beispiel hierfür findet sich in Abbildung 4.6.

Grundsätzlich wird die Reproduzierbarkeit einer Linienposition, einer dem Spektrum entnommenen Übergangsfrequenz von zwei Beiträgen bestimmt, einem Beitrag durch das Rauschen und gegebenenfalls einem Beitrag durch die eben diskutierte leichte Asymmetrie der Linienform. Wohingegen der letztgenannte Beitrag nur schwierig zu quantifizieren ist, ist für den erstgenannten eine einfache Abschätzung möglich: Bezeichnet man die Intensität des Signals mit S und diejenige des Rauschens mit N , so gilt mit einer Linienbreite W und einer Anzahl n_W von

Datenpunkten pro Linie nach BRAULT [17] für den Beitrag $\delta\nu_R$ des Rauschens näherungsweise:

$$\frac{\delta\nu_R}{W} \approx \frac{1}{\sqrt{n_W}} \frac{S}{N}. \quad (4.9)$$

Mithin wird man bei der gezielten Aufnahme eines einzelnen Rotationsübergangs durch eine hohe Dichte von Datenpunkten sowie durch eine hohe Integrationszeit am phasenempfindlichen Verstärker und durch Mitteln mehrerer Messungen, was beides das Verhältnis von Signal zu Rauschen erhöht, potentiell eine deutlich bessere Reproduzierbarkeit erzielen können als das aus zeitlichen Gründen bei der Aufnahme eines Übersichtsspektrums möglich ist. Da es aber entsprechend den in Kapitel 1 dargelegten Zielsetzungen bei den Untersuchungen der Rotationspektren der kovalenten Fulminate BrCNO, ClCNO und NCCNO und des Heterokumulens OC₅S weniger auf eine möglichst genaue Charakterisierung bestimmter, ausgewählter Übergänge ankam, sondern vielmehr eine möglichst umfassende Charakterisierung des gesamten Spektrums im Vordergrund stand, wurden fast ausschließlich Übersichtsspektren aufgezeichnet und ausgewertet. Die einzige Ausnahme, die gezielte Aufnahme von einigen Rotationsübergängen von BrCNO, soll später in Kapitel 6 behandelt werden.

Nahezu alle Übersichtsspektren wurden in Portionen von 500 MHz oder 1 GHz gemessen. Für sämtliche auf der Grundfrequenz der Spektrometer AM-MSP 1 bis AM-MSP 3 zwischen 52 und 179 GHz aufgezeichneten Spektren wurde hierbei eine Schrittweite von 25 kHz eingestellt, für alle mit dem Frequenzvervielfacher auf der zweiten Harmonischen des Spektrometers AM-MSP 2 oberhalb von 179 GHz aufgezeichneten Spektren eine Schrittweite von 2 · 25 kHz, womit nach den in Abschnitt 4.1.3 angestellten Betrachtungen über Linienbreiten und Linienprofile in jedem Fall deutlich mehr als zehn Datenpunkte pro Linie zur Verfügung stehen sollten. Für die Integrationszeit am phasenempfindlichen Verstärker wurden durchweg 100 ms gewählt, woraus sich ein mittlerer Zeitbedarf von etwa 190 ms für die Aufnahme eines Datenpunktes ergab. Im kontinuierlichen Betrieb lag die Aufzeichnungsgeschwindigkeit damit bei etwas unter 500 MHz pro Stunde. Bereits mit diesen Einstellungen sollte sich erfahrungsgemäß mit geeigneten Modulationsparametern für nicht zu schwache Linien eine Reproduzierbarkeit von 10 kHz oder besser erzielen lassen [10, 8]. Anders als Schrittweite und Integrationszeit mußten diese Modulationsparameter je nach Frequenzbereich, untersuchtem Molekül und eingestelltem Druck variiert werden.

Zu Beginn der rotationsspektroskopischen Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde in März und April 1997 in Zusammenarbeit mit C. W. GILLIES und J. Z. GILLIES mit dem AM-MSP 3 das Rotationsspektrum von BrCNO bei einem Druck von etwa $1 \cdot 10^{-2}$ mbar zwischen 117 und 148 GHz und zwischen 160 und 179 GHz aufgezeichnet. Als Detektor wurde die entsprechende SCHOTTKY-Punktkontaktdiode verwendet, und um das Diodenrauschen weitgehend zu unterdrücken, wurde eine Modulationsfrequenz von 100 kHz gewählt. Für den Modulationshub wurde ein optimaler Wert von 250 kHz gefunden. Nachdem das AM-MSP 1 ausgeliefert worden war, wurde direkt anschließend in April und Mai 1997 das Rotationsspektrum von BrCNO zwischen 52 und 79 GHz aufgezeichnet. Die Modulationsfrequenz von 100 kHz wurde beibehalten, der Modulationshub wurde zunächst versuchsweise erniedrigt, um der geringeren DOPPLER-Verbreiterung Rechnung zu tragen. Auch hier machte sich eine erhebliche Modulationsverbreiterung der Linienform jedoch erst bei Modulationshuben von mehr als 250 kHz bemerkbar, was darauf hindeutet, daß das Linienprofil eher von der Druck-Verbreiterung als von der DOPPLER-Verbreiterung bestimmt war. Die aus beiden Meßreihen resultierenden Daten finden sich auf der beigefügten *Compact Disc* im Verzeichnis BrCNO.c01. Eine Zusammenfassung aller Angaben kann Tabelle 4.3 entnommen werden.

Tabelle 4.3 Parameter aller Meßkampagnen zu den Rotationsspektren kovalenter Fulminate.

Verzeichnis	Datum	Frequenz	ν_{mod}	$\Delta\nu$	Detektor	Verstärker	$\delta\nu$
BrCNO.c01	03.97-	117-148 GHz	100 kHz	250 kHz	SCHOTTKY	aus	10 kHz
		160-179 GHz	100 kHz	250 kHz	SCHOTTKY	aus	10 kHz
BrCNO.c03	04.97-	52- 79 GHz	100 kHz	250 kHz	SCHOTTKY	aus	10 kHz
		79-117 GHz	10 kHz	250 kHz	SCHOTTKY	aus	10 kHz
BrCNO.c04	01.98	210-230 GHz	10 kHz	400 kHz	InSb	ein	10 kHz
CICNO.c01	07.97	77- 84 GHz	100 kHz	250 kHz	SCHOTTKY	aus	10 kHz
		84-119 GHz	10 kHz	250 kHz	SCHOTTKY	aus	10 kHz
CICNO.c02	01.98	210-230 GHz	10 kHz	400 kHz	InSb	ein	10 kHz
CICNO.c03	04.98	52- 62 GHz	20 kHz	150 kHz	SCHOTTKY	aus	10 kHz
CICNO.c04	04.98	52- 77 GHz	50 kHz	250 kHz	SCHOTTKY	aus	10 kHz
CICNO.c05	01.98	159-164 GHz	10 kHz	250 kHz	InSb	aus	10 kHz
CICNO.c06	06.98	164-179 GHz	100 kHz	250 kHz	SCHOTTKY*	aus	20 kHz
NCCNO.c01	08.97-	77-119 GHz	10 kHz	250 kHz	SCHOTTKY	aus	10 kHz
NCCNO.c02	01.98	210-230 GHz	10 kHz	300 kHz	InSb	ein	10 kHz
NCCNO.c03	04.98	52- 77 GHz	50 kHz	250 kHz	SCHOTTKY	aus	10 kHz
NCCNO.c05	07.98	159-179 GHz	100 kHz	250 kHz	SCHOTTKY*	aus	20 kHz

* Bei den Messungen mit dem AM-MSP 3 in Juni und Juli 1998 mußte eine unzureichend adaptierte Kupferhorn-Antenne verwendet werden.

Anders als oberhalb von 100 GHz traten mit dem verwendeten Aufbau unterhalb von 60 GHz trotz $2f$ -Demodulation im Spektrum mitunter doch recht massive Schwebungen des Untergrunds auf. Diese ließen sich jedoch beträchtlich verringern, als um beide Kupferhorn-Antennen Blenden aus absorbierendem Schaumstoff angebracht wurden. Ein ebener Hintergrund konnte allerdings auch hierdurch nicht erzielt werden. Zur Illustration sei auf Abbildung 4.7 verwiesen.

Im Sommer und Herbst 1997 folgten dann eine Reihe von Messungen mit dem AM-MSP 2. Zuerst wurde im Juli das Rotationsspektrum von CICNO zwischen 77 und 119 GHz aufgezeichnet. Zunächst wurde wieder mit einer Modulationsfrequenz von 100 kHz und einem Modulationshub von 250 kHz gearbeitet. Trotz eines fast ebenen, schwebungsfreien Untergrunds traten jedoch wie in Abbildung 4.8 gezeigt bei sehr intensitätsstarken Übergängen deutlich asymmetrische Linienformen auf, die sich auch durch Verändern der initialen Phasenverschiebung nicht verbessern ließen. Eher zufällig stellte sich dann heraus, daß dieses Problem durch eine deutlich geringere Modulationsfrequenz vollständig behoben werden kann. Trotz eines bei gleichbleibender Signalintensität um 50 bis 100 % stärkeren Rauschens wurde daher oberhalb von 84 kHz eine Modulationsfrequenz von 10 kHz eingestellt und auch für die in August und September bzw. in Oktober und November folgenden Aufnahmen der Rotationsspektren von NCCNO und BrCNO in diesem Frequenzbereich beibehalten. Da entsprechende, wenn auch schwächere Asymmetrien bereits im Rotationsspektrum von BrCNO unterhalb von 55 GHz festgestellt wurden, scheint es generell so zu sein, daß hohe Modulationsfrequenzen bei intensitätsstarken Übergängen im längerwelligen Bereich zu zunehmend asymmetrischeren Linienformen führen. Die Ursachen hierfür liegen vermutlich in den Spezifikationen der im Detektortrakt des Spektrometers verwendeten Bauteile verborgen, möglicherweise in der SCHOTTKY-Punktkontaktdiode selbst.

Im Januar 1998 wurden dann einige Messungen mit dem AM-MSP 2 und dem Frequenzvervielfa-

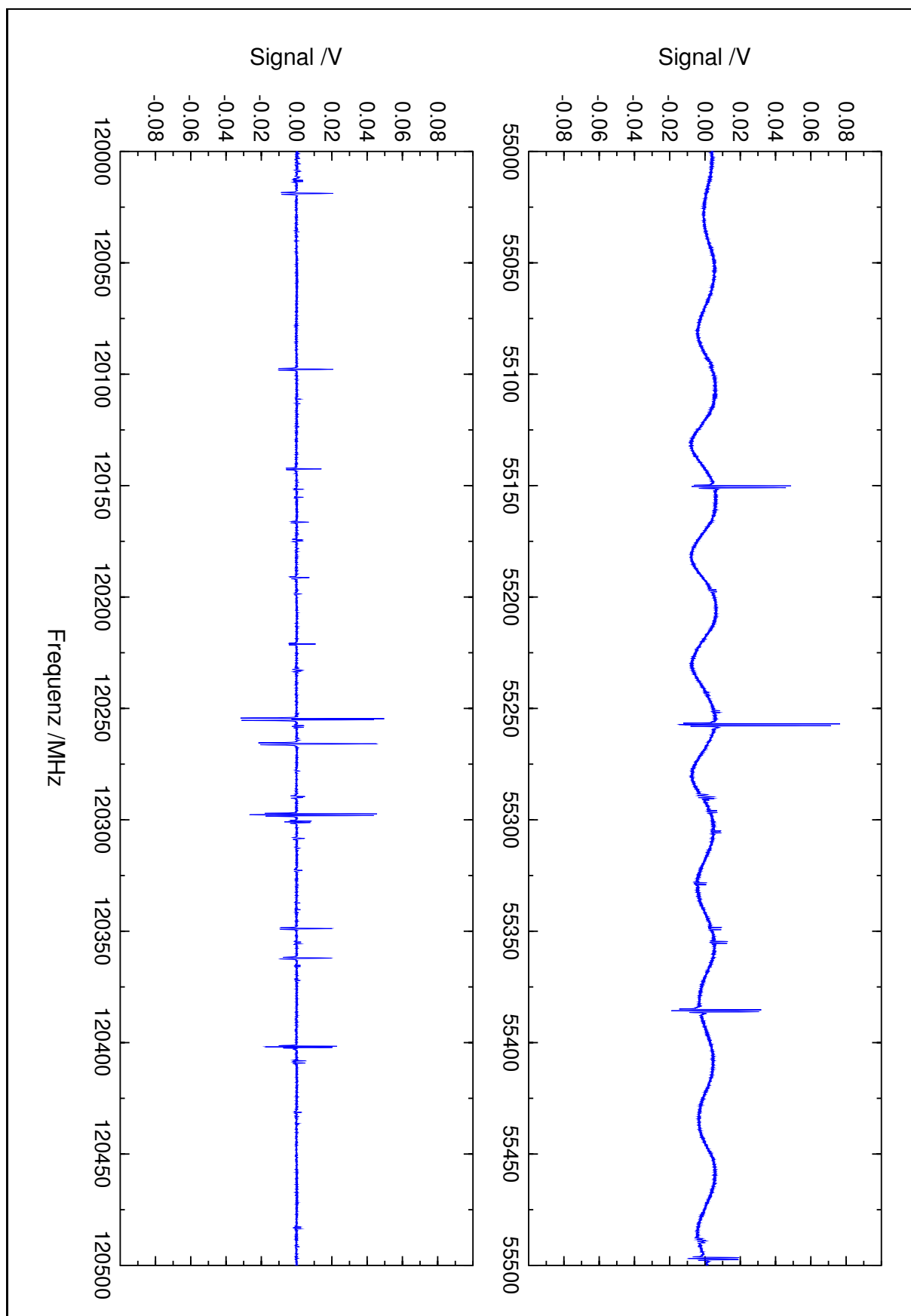


Abbildung 4.7 Schwabungen des Untergrunds um 55 GHz und um 120 GHz, illustriert am Beispiel des Übersichtsspektrums von BrCNO. Ist der Untergrund um 120 GHz fast eben, so sind um 55 GHz trotz Absorbermaterial noch deutliche Schwabungen zu erkennen.

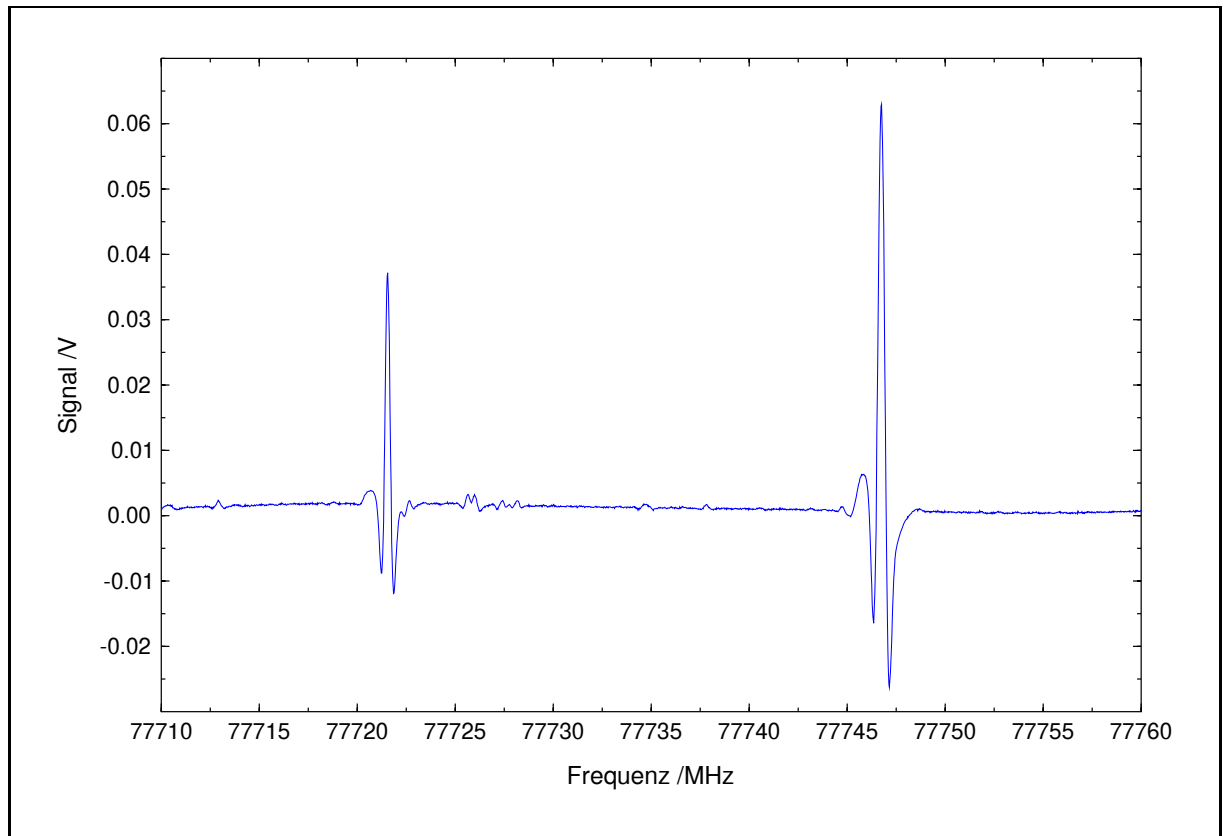


Abbildung 4.8 Modulationsbedingt asymmetrische Linienformen im Übersichtsspektrum von ClCNO. Diese bei niedrigen Frequenzen an intensitätsstarken Übergängen auftretenden Asymmetrien lassen sich beheben, wenn die Modulationsfrequenz auf deutlich weniger als 100 kHz verringert wird.

cher durchgeführt. Gemessen wurde jeweils auf der zweiten Harmonischen von Grundfrequenzen zwischen 105 und 115 GHz, also bei Frequenzen zwischen 210 und 230 GHz. Da für diesen Frequenzbereich keine geeignete SCHOTTKY-Punktkontaktdiode zur Verfügung stand, wurde für alle Messungen das InSb-Bolometer verwendet. Die Modulationsfrequenz blieb daher auf 10 kHz beschränkt. Im Fall von BrCNO und ClCNO wurde ein Modulationshub von $2 \cdot 200$ kHz gewählt, im Fall von NCCNO ein etwas kleinerer Modulationshub von $2 \cdot 150$ kHz. Um eine optimale Strahlführung und damit Signalintensität zu gewährleisten, wurde sowohl nach dem Vervielfacher als auch vor dem Detektor eine Teflon-Linse postiert. Andererseits führte das wie Abbildung 4.9 zu entnehmen selbst in diesem Frequenzbereich noch zu merklichen Schwebungen des Untergrunds. Insbesondere die Sammellinse vor dem Detektor mit einer Brennweite von 150 mm mußte hierbei je nach Frequenz häufiger nachjustiert werden. Noch sehr viel kritischer waren allerdings die Parameter des Vervielfachers: Wurden E-H-Abstimmer und Backshort-Schieber für eine Grundfrequenz optimiert, so fiel die Leistung mitunter bereits bei einer Änderung der Frequenz um 300 MHz auf etwa -7 dB ab, so daß mit einer Einstellung lediglich Intervalle von 500 MHz aufgezeichnet werden konnten.

Nachdem von AMC die im Controller des AM-MSP 1 abgespeicherte Frequenz-Spannungs-Kurve den durch Alterung des Oszillators geänderten Verhältnissen angepaßt worden war, konnte im April 1998 das Rotationsspektrum von NCCNO auch zwischen 52 und 77 GHz aufgezeichnet werden. Der Modulationshub von 250 kHz wurde beibehalten, als Modulationsfrequenz wurden diesmal 50 kHz gewählt. In Anbetracht der doch schon vergleichsweise intensitätsschwachen Übergänge war dieser Wert niedrig genug, um jegliche modulationsbedingte Asymmetrie der

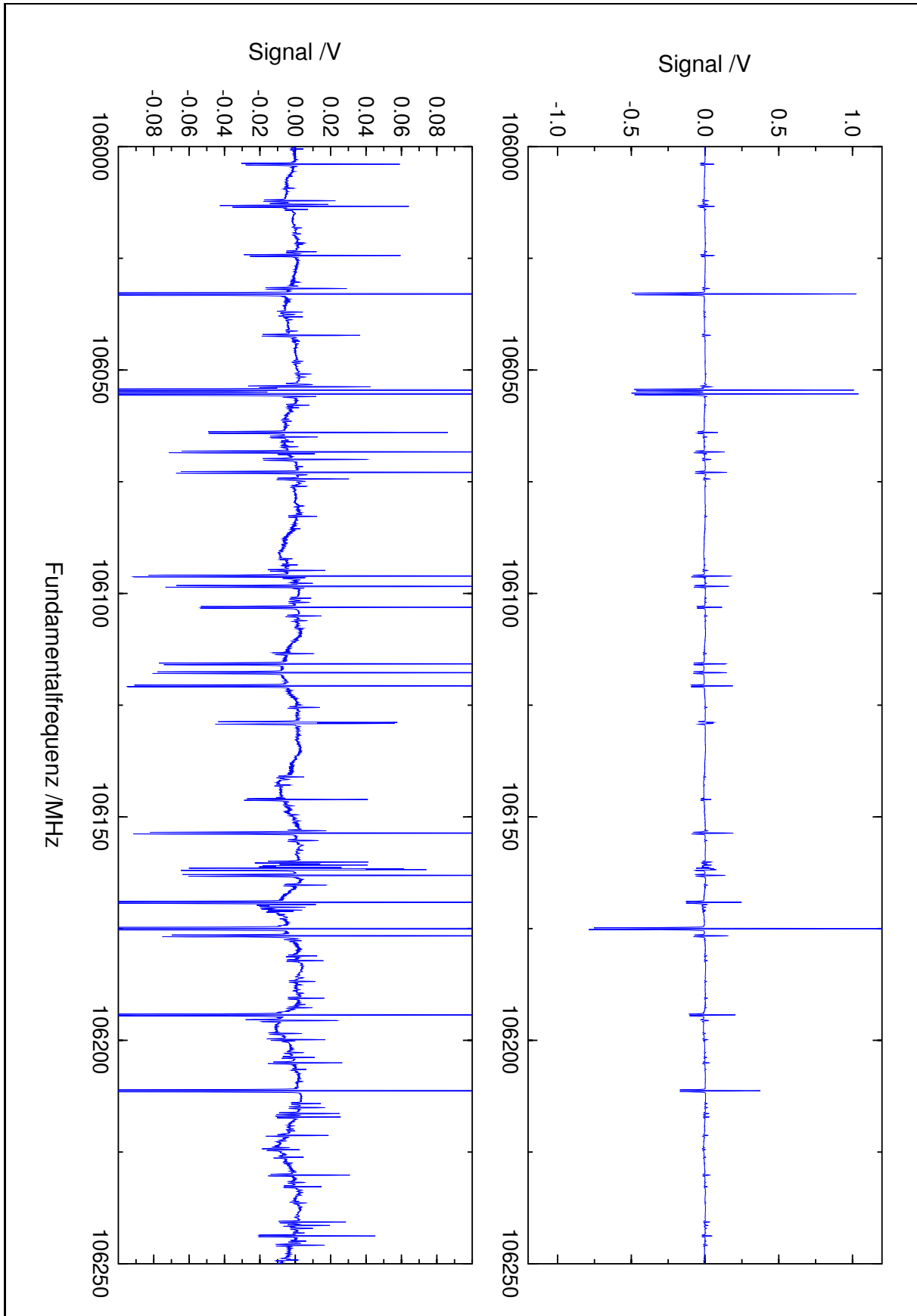


Abbildung 4.9 Schwebungen des Untergrunds im Vervielfacherbetrieb, hervorgerufen durch die Teflon-Linsen. Gezeigt ist in zwei verschiedenen Skalierungen ein Ausschnitt aus dem Übersichtsspektrum von NCCNO, das mit dem als Verdoppler optimierten Vervielfacher aufgezeichnet wurde.

Linienform auch bei den niedrigsten Frequenzen auszuschließen, andererseits aber doch hoch genug, um das Diodenrauschen weitgehend zu unterdrücken. Diese Einstellungen wurden auch für die Aufnahme des Rotationsspektrums von ClCNO zwischen 52 und 77 GHz verwendet; aufgrund vieler gerade noch nicht aufgelöster Kernquadrupolaufspaltungen wurde das Rotationsspektrum zwischen 52 und 62 GHz zusätzlich auch mit einem Modulationshub von 150 kHz aufgenommen. In Abbildung 4.10 sind zwei einander entsprechende Ausschnitte aus beiden Spektren gegenübergestellt. Anzumerken ist an dieser Stelle noch, daß in den aufgezeichneten Spektren häufiger auch Übergänge mit inverser Linienform beobachtet werden konnten. Bei einer näheren Analyse zeigte sich, daß diese offenbar der zweiten Harmonischen zuzuordnen sind, wobei die inverse Linienform durch eine andere Phasendifferenz der zweiten Harmonischen zustande kommt.

Bereits unmittelbar anschließend an die Messungen mit dem Frequenzvervielfacher wurde Ende Januar 1998 auch versucht, mit dem AM-MSP 3 das Rotationsspektrum von ClCNO oberhalb von 159 GHz aufzuzeichnen. Da die passende Kupferhorn-Antenne für das entsprechende Detektormodul jedoch bei der Überprüfung des Spektrometers durch AMC in Chemnitz verlorengegangen war und bis dahin kein Ersatz beschafft werden konnte, wurde hierzu trotz der erheblich stärkeren Schwebungen des Untergrunds wieder das InSb-Bolometer verwendet. Nach der Aufnahme von etwas mehr als 5 GHz trat jedoch ein schwerwiegender Defekt am Controller auf, der erst zum Juni 1998 behoben werden konnte. Da jedoch just zu diesem Zeitpunkt ein Defekt am Vorverstärker des InSb-Bolometers auftrat und weiterhin keine passende Kupferhorn-Antenne für das Detektormodul des AM-MSP 3 zur Verfügung stand, mußte stattdessen die Kupferhorn-Antenne vom Detektormodul des AM-MSP 2 verwendet werden. Um den damit verbundenen Intensitätsverlust zumindest teilweise auszugleichen, wurde auch hier eine Teflon-Linse mit einer Brennweite von 150 mm vor dem Detektor postiert. Das allerdings führte wiederum wie beim InSb-Bolometer zu merklichen Schwebungen des Untergrunds. Zusätzlich trat jetzt wie in Abbildung 4.12 gezeigt bei großen Signalamplituden ein anomales Rauschen auf, so daß die Reproduzierbarkeit der Linienpositionen in diesem Spektrum bestenfalls noch mit 20 kHz angesetzt werden kann. Unter den gleichen, keineswegs optimalen Bedingungen mußte dann auch im Juli das Rotationsspektrum von NCCNO zwischen 159 und 179 GHz aufgezeichnet werden.

Für alle in Zusammenhang mit der Suche nach Rotationsübergängen von OC₅S ebenfalls bei Drücken um $1 \cdot 10^{-2}$ mbar mit dem AM-MSP 1 und der zugehörigen SCHOTTY-Punktkontaktdiode aufgezeichneten Spektren wurde zunächst eine Modulationsfrequenz von 10 kHz gewählt, um jegliche Artefakte mit Sicherheit ausschließen zu können. Der Modulationshub wurde anhand eines Rotationsübergangs von OC₃S auf 150 kHz eingestellt, also deutlich weniger als bei den kovalenten Fulminaten. Im wesentlichen läßt sich das wohl auf eine geringere Druck-Verbreiterung zurückführen. Da die Suche nach Rotationsübergängen von OC₅S jedoch vollkommen erfolglos verlief, worauf in Kapitel 11 noch näher einzugehen sein wird, wurden diese initialen Modulationsparameter auch nicht mehr weiter optimiert.

Zusätzlich zu dem oben als Reproduzierbarkeit diskutierten statistischen Fehler ist jede Linienposition noch mit einem systematischen Fehler behaftet. Auch für den systematischen Fehler sind im wesentlichen wieder zwei Beiträge zu berücksichtigen, ein frequenzunabhängiger Beitrag durch die Trägheit des Detektortrakts, durch den eine Linienposition im Übergangsspektrum tendenziell zu höheren Frequenzen verschoben wird, und ein linear von der Frequenz abhängiger Beitrag durch den Fehler des Frequenzstandards. Der erste Beitrag hängt sehr stark davon ab, wie schnell die Frequenz des Oszillators erhöht wird: Wurde bei einer Meßzeit von insgesamt nur

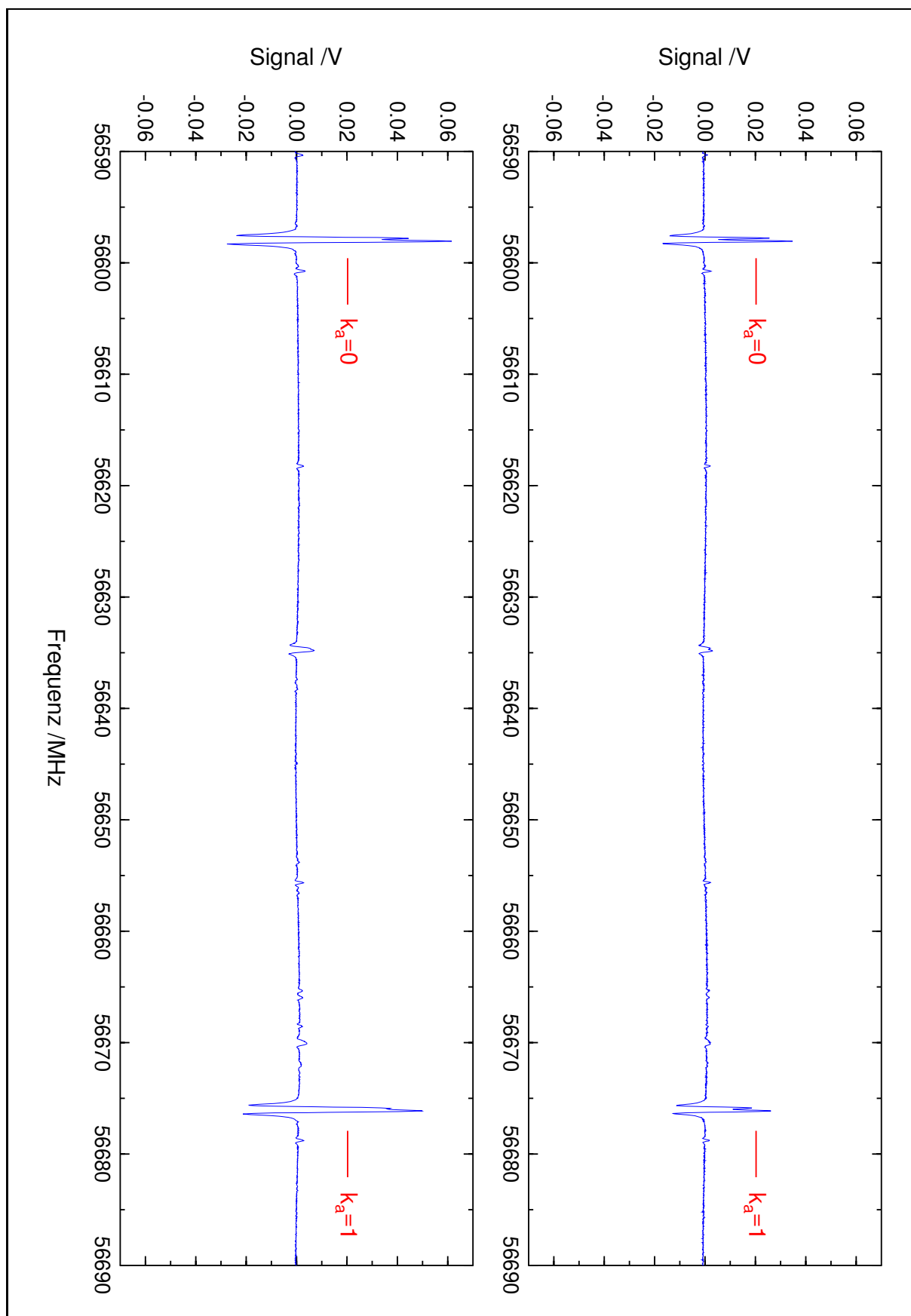


Abbildung 4.10 Übersichtsspektrum von ClCNO um 56.6 GHz. Das untere Spektrum wurde mit einem Modulationshub von 250 kHz aufgezeichnet, das obere mit einem Modulationshub von 150 kHz, wodurch die Kernquadrupolaufspaltung sehr viel deutlicher hervortritt.

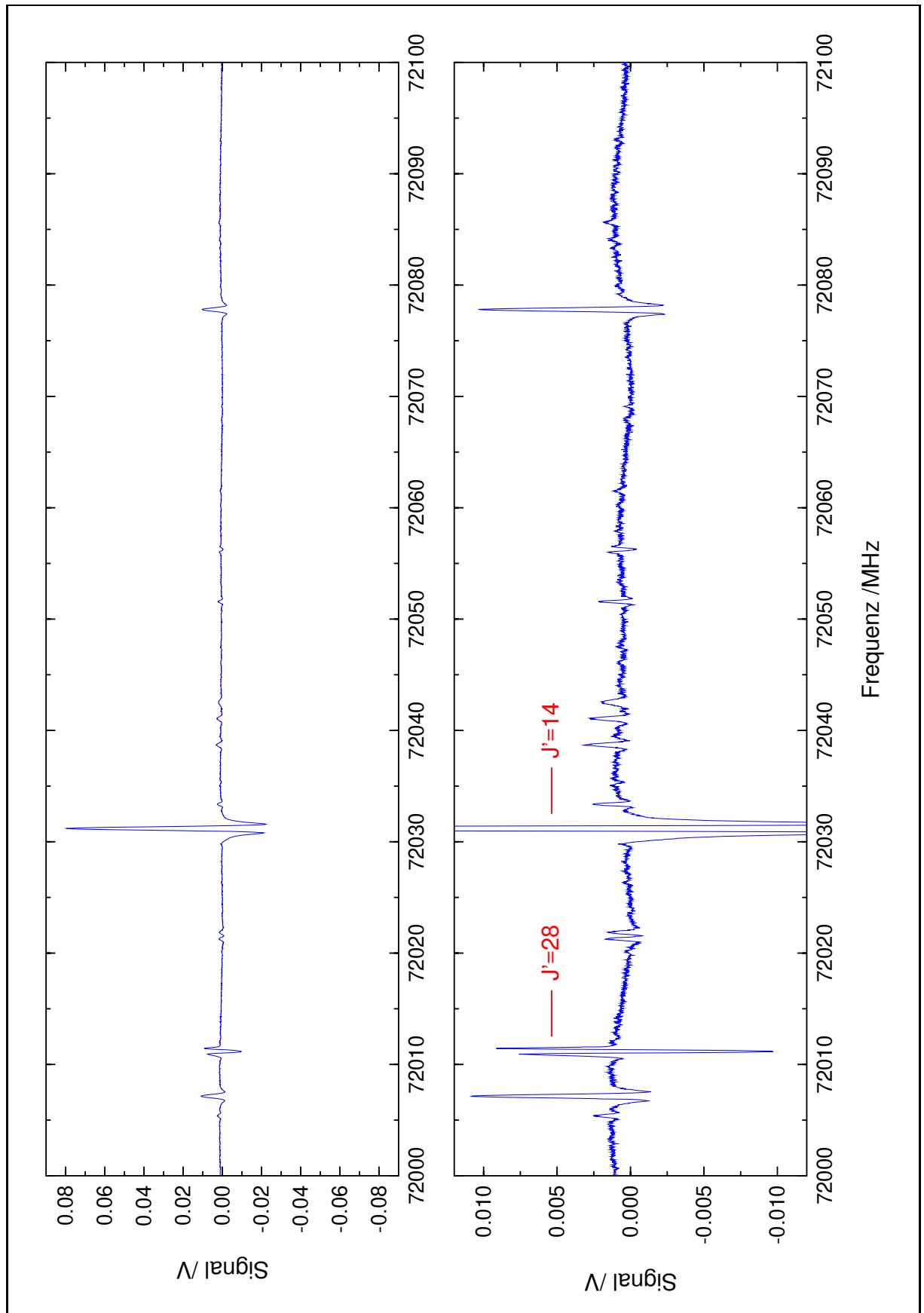


Abbildung 4.11 Übersichtsspektrum von ClCNO um 72.0 GHz. Die Linie bei 72 032 MHz entspricht einem *a*-Typ-Rotationsübergang $J = 14 \leftarrow 13$, die inverse Linie bei 72 011 MHz dem analogen *a*-Typ-Rotationsübergang $J = 28 \leftarrow 27$ auf der zweiten Harmonischen.

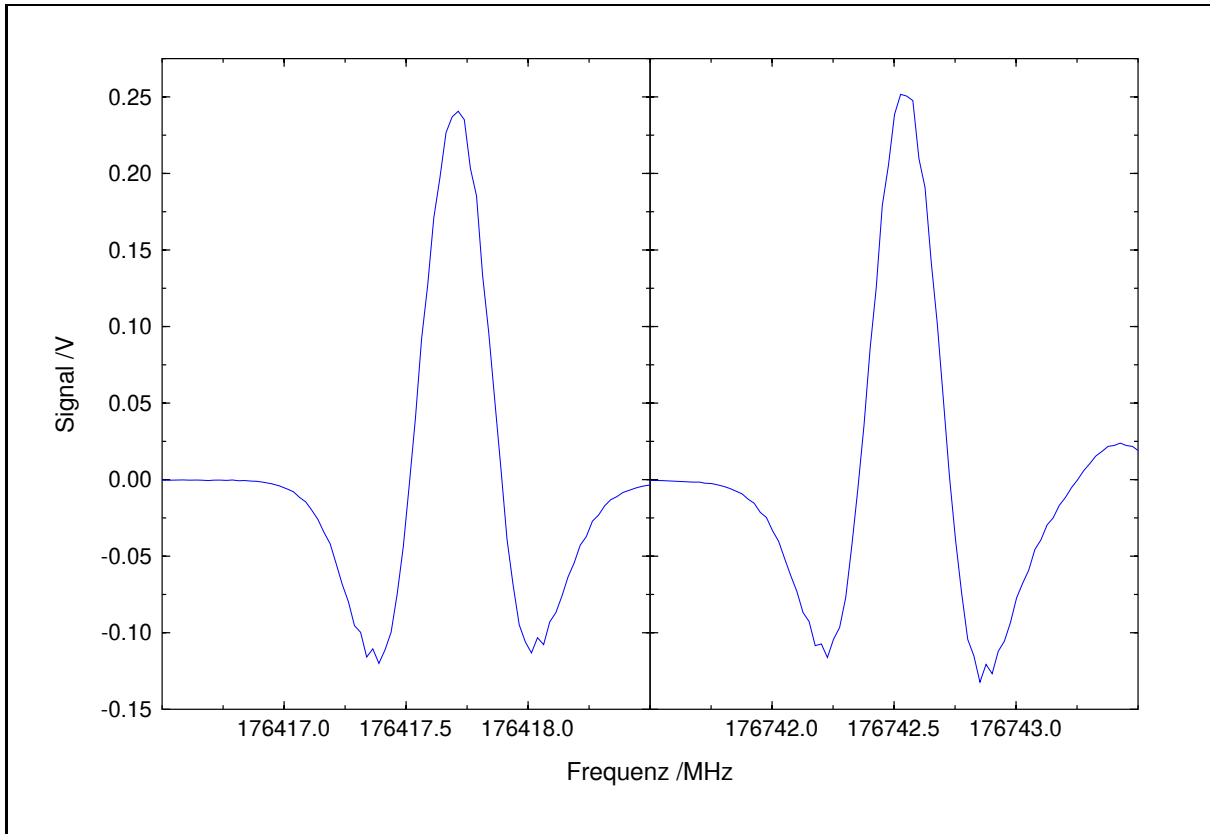


Abbildung 4.12 Anomales Rauschen bei großen Signalamplituden bei den Messungen mit einer unzureichend adaptierten Kupferhorn-Antenne, gezeigt am Beispiel von NCCNO.

100 ms pro Datenpunkt noch ein Versatz von mehr als +10 kHz gefunden [10], so kann der Versatz bei einer Meßzeit von knapp 200 ms pro Datenpunkt nahezu vernachlässigt werden [8]. Für den relativen Fehler des internen Frequenzstandards wurde in Kapitel 4.2.1 ein Maximalwert von $\pm 2 \cdot 10^{-7}$ abgeschätzt. Bei der höchsten hier untersuchten Frequenzen von 230 GHz ergibt sich daraus ein maximaler Fehler von immerhin schon ± 50 kHz, der keinesfalls mehr vernachlässigt werden kann.

Um den systematischen Fehler zu quantifizieren, wurden parallel zu den beschriebenen Messungen immer auch einzelne Rotationsübergänge von Carbonylsulfid OCS im gleichen Frequenzbereich aufgezeichnet, deren Linienpositionen aus der Literatur [18] sehr genau bekannt sind. Konkret wurde dabei in der bereits zuvor beschriebenen Weise [10] so vorgegangen, daß jeder Rotationsübergang geeigneter Intensität einerseits bei reduzierter Aufnahmegeschwindigkeit sowohl mit aufsteigender als auch mit absteigender Frequenz aufgezeichnet wurde und andererseits nur mit aufsteigender Frequenz unter genau denselben Bedingungen wie die Übersichtspektren.

4.2.3 Aufarbeitung der Spektren

Nach der Aufzeichnung wurden alle in den Unterverzeichnissen rls im ASCII-Format abgelegten Übersichtsspektren in Portionen zu 100 MHz zerlegt, die Frequenzen in den mit dem Verdoppler aufgezeichneten Übersichtsspektren zusätzlich mit einem Faktor zwei multipliziert. Mit Ausnahme der mit niedrigem Modulationshub aufgezeichneten Spektren im Verzeichnis CICNO.c03 wurden die so erhaltenen Spektren dann in das Programm Bigdata von PREUSSER eingelesen und

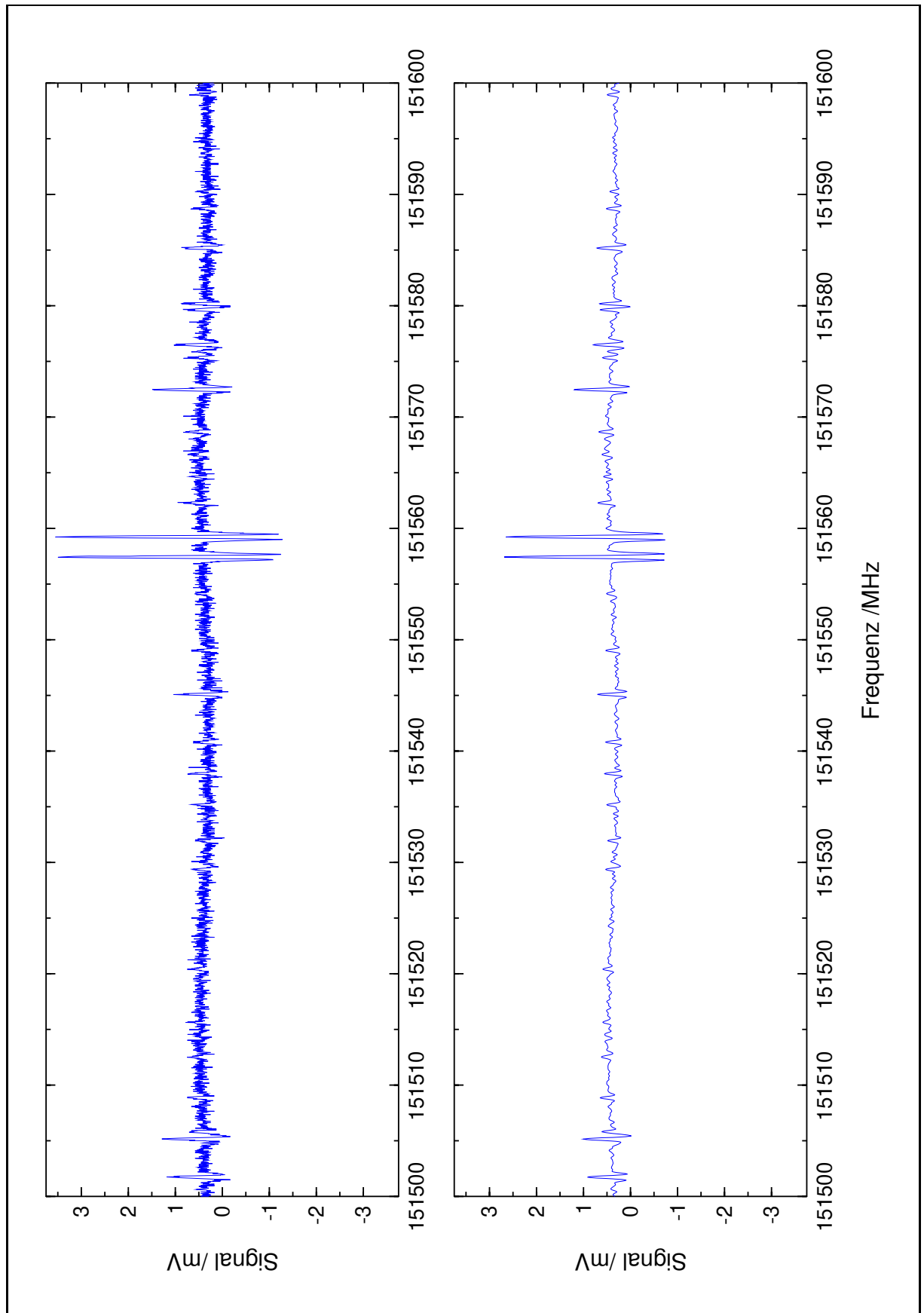


Abbildung 4.13 Glättung eines Übersichtsspektrums nach SAVITZKY und GOLAY [19] mit einem Fenster von elf Datenpunkten, demonstriert anhand eines der ersten mit dem AM-MSP 3 aufgezeichneten Spektren von OC_3S [10].

Tabelle 4.4 Linienpositionen der gemessenen Rotationsübergänge von OCS.

ν_{lit} /MHz	$\nu_{\text{r,u}}$ /MHz	$\nu_{\text{r,d}}$ /MHz	$\nu_{\text{r,a}}$ /MHz	ν_{o} /MHz
83 057.978 (10)	83 057.9732	83 057.9729	83 057.97305	83 057.9744
84 067.083 (10)*	84 067.0945	84 067.0940	84 067.09425	84 067.0945
84 865.1650 (42)	84 865.1487	84 865.1484	84 865.14855	84 865.1499
84 885.1918 (48)	84 885.1758	84 885.1756	84 885.1757	84 885.1774
85 242.7869 (47)	85 242.7754	85 242.7751	85 242.77525	85 242.7767
85 331.8395 (47)	85 331.8382	85 331.8379	85 331.83805	85 331.8402
85 401.1668 (48)	85 401.1632	85 401.1629	85 401.16305	85 401.1646
94 922.808 (11)	94 922.7972	94 922.7969	94 922.79705	94 922.7996
95 039.509 (10)	95 039.5021	95 039.5018	95 039.50195	95 039.5034
95 136.600 (10)	95 136.5912	95 136.5910	95 136.5911	95 136.5931
96 076.056 (11)*	96 076.0463	96 076.0461	96 076.0462	96 076.0491
96 988.1365 (46)	96 988.1180	96 988.1178	96 988.1179	96 988.1196
97 011.0094 (53)	97 010.9950	97 010.9947	97 010.99485	97 010.9963
97 419.6939 (52)	97 419.6883	97 419.6881	97 419.6882	97 419.6909
97 521.4663 (52)	97 521.4609	97 521.4608	97 521.46085	97 521.4625
97 600.8069 (53)	97 600.8053	97 600.8050	97 600.80515	97 600.8064
97 637.9282 (53)	97 637.8956	97 637.8954	97 637.8955	97 637.8994
97 638.3827 (53)	97 638.3895	97 638.3891	97 638.3893	97 638.3885
106 787.398 (12)	106 787.3875	106 787.3874	106 787.38745	106 787.3886
106 918.676 (11)	106 918.6660	106 918.6657	106 918.66585	106 918.6677
107 027.901 (11)	107 027.8930	107 027.8928	107 027.8929	107 027.8940
108 084.786 (12)	108 084.7721	108 084.7719	108 084.7720	108 084.7736
109 110.8587 (50)	109 110.8372	109 110.8369	109 110.83705	109 110.8387
109 136.5715 (57)	109 136.5542	109 136.5539	109 136.55405	109 136.5560
109 596.3473 (56)	109 596.3375	109 596.3373	109 596.3374	109 596.3395
109 710.8387 (56)	109 710.8300	109 710.8297	109 710.82985	109 710.8319
109 800.2366 (58)	109 800.2344	109 800.2341	109 800.23425	109 800.2354
109 841.7066 (57)	109 841.6817	109 841.6813	109 841.6815	109 841.6840
109 842.3577 (57)	109 842.3465	109 842.3464	109 842.34645	109 842.3474
114 092.616 (13)	114 092.6103	114 092.6100	114 092.61015	114 092.6116
118 651.721 (13)	118 651.7112	118 651.7109	118 651.71105	118 651.7124
118 797.571 (12)	118 797.5636	118 797.5635	118 797.56355	118 797.5653
118 918.929 (12)	118 918.9254	118 918.9250	118 918.9252	118 918.9269

* Übergänge von OC^{33}S , die durch nicht aufgelöste Kernquadrupolaufspaltung eine stark asymmetrische Linienform zeigten, wurden nicht für die Kalibration verwendet.

mit dem von SAVITZKY und GOLAY vorgeschlagenen Algorithmus [19] geglättet. Im allgemeinen wurde hierfür ein Fenster von elf Datenpunkten gewählt, bei allen mit dem Verdoppler aufgezeichneten Spektren hingegen nur eines von neun Datenpunkten, im Fall von NCCNO sogar nur von sieben Datenpunkten, um der doppelt so großen Schrittweite Rechnung zu tragen. Durch die Glättung wird das Rauschen im Spektrum größtenteils eliminiert, wodurch wie Abbildung 4.13 zu entnehmen insbesondere intensitätsschwache Übergänge sehr viel deutlicher zum Vorschein treten. Nicht verbessert wird hingegen die Reproduzierbarkeit einer Linienposition! Bestimmt wurden die Linienpositionen mittels der ebenfalls in Bigdata integrierten *Peakfinder*-Routine, wobei die Parameter für das automatische Erkennen eines Übergangs je nach Frequenzbereich

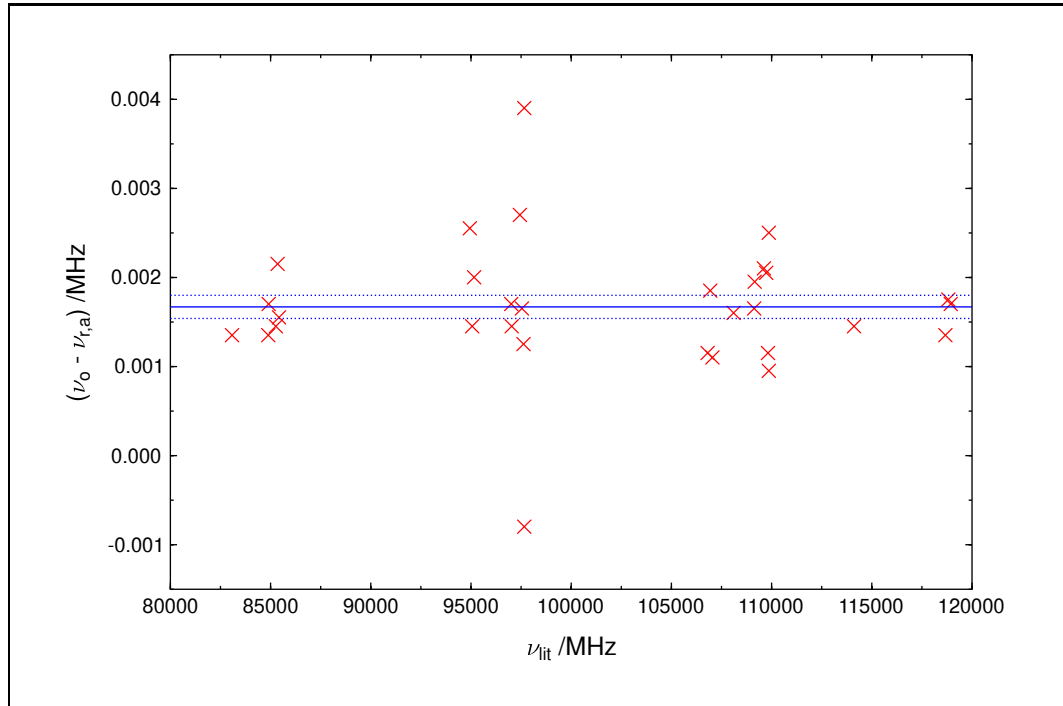


Abbildung 4.14 Versatz im Übersichtsspektrum. Aufgetragen ist die Differenz der unter den Bedingungen des Übersichtsspektrums gemessenen Linienpositionen ν_o und der gemittelten, versatzfreien Linienpositionen $\nu_{r,a}$. Die durchgezogene blaue Linie bezeichnet den gefundenen Mittelwert, die gestrichelten blauen Linien seinen Vertrauensbereich (1σ).

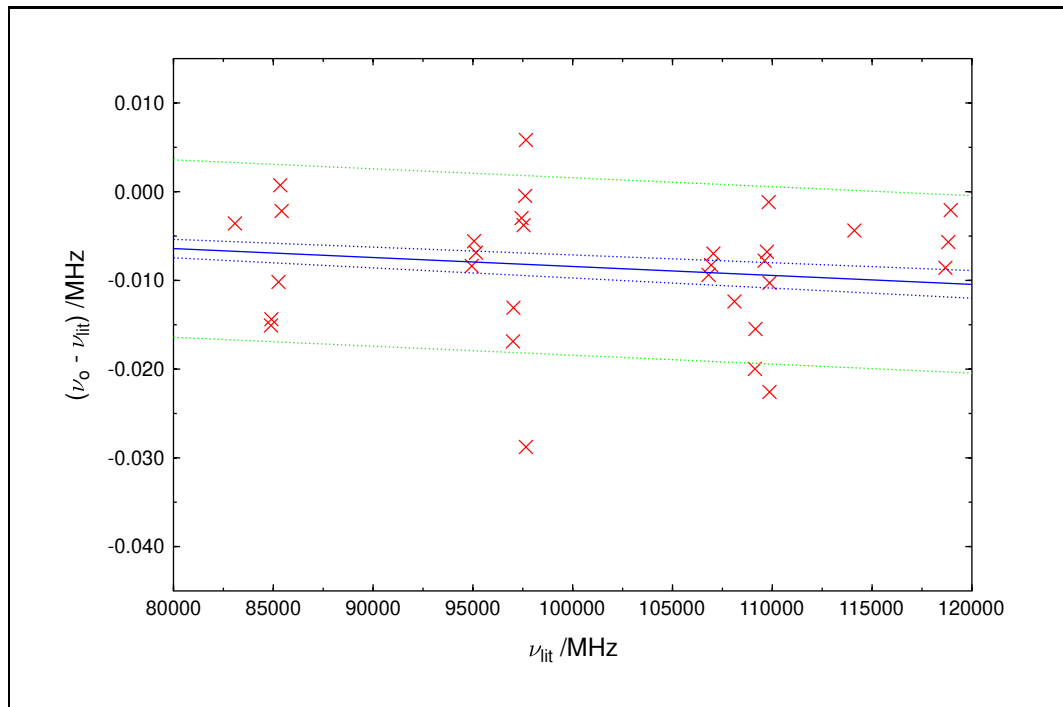


Abbildung 4.15 Systematischer Fehler im Übersichtsspektrum. Gezeigt ist die Differenz der unter den Bedingungen des Übersichtsspektrums gemessenen Linienpositionen ν_o und der Literaturwerte ν_{lit} . Die durchgezogene blaue Linie gibt die bei festgehaltenem Versatz bestimmte Kalibrationsfunktion an, die gestrichelten blauen Linien ihren Vertrauensbereich (1σ). Die gestrichelten grünen Linien erfassen einen statistischen Fehler von 10 kHz.

Tabelle 4.5 Zusammenstellung aller Kalibrationsfunktionen.

Verzeichnis	Datum	Frequenz	$\delta\nu_{\text{syst}}$
BrCNO.c01	03.97-	117-148 GHz	1.96 (81) kHz $- 0.768 (66) \cdot 10^{-7} \cdot \nu$
	04.97-	160-179 GHz	
BrCNO.c03	10.97-	52- 79 GHz	1.67 (13) kHz $- 1.01 (13) \cdot 10^{-7} \cdot \nu$
BrCNO.c04	01.98	79-117 GHz	3.78 (10) kHz $- 0.533 (27) \cdot 10^{-7} \cdot \nu$
CICNO.c01	07.97	210-230 GHz	1.56 (20) kHz $- 1.05 (11) \cdot 10^{-7} \cdot \nu$
CICNO.c02	01.98	52- 77 GHz	3.78 (10) kHz $- 0.533 (27) \cdot 10^{-7} \cdot \nu$
CICNO.c04	04.98	159-164 GHz	1.812 (74) kHz $- 1.19 (14) \cdot 10^{-7} \cdot \nu$
CICNO.c05	01.98	164-179 GHz	2.31 (91) kHz $- 0.62 (37) \cdot 10^{-7} \cdot \nu$
CICNO.c06	06.98		2.31 (91) kHz $- 0.62 (37) \cdot 10^{-7} \cdot \nu$
NCCNO.c01	08.97-	77-119 GHz	1.801 (63) kHz $- 1.17 (15) \cdot 10^{-7} \cdot \nu$
NCCNO.c02	01.98	210-230 GHz	3.78 (10) kHz $- 0.533 (27) \cdot 10^{-7} \cdot \nu$
NCCNO.c03	04.98	52- 77 GHz	1.812 (74) kHz $- 1.19 (14) \cdot 10^{-7} \cdot \nu$
NCCNO.c05	07.98	159-179 GHz	2.31 (91) kHz $- 0.62 (37) \cdot 10^{-7} \cdot \nu$

mitunter stark variiert werden mußten. Alle geglätteten Spektren finden sich in den Unterverzeichnissen xy, die Linienpositionen aller erkannten Übergänge in den Unterverzeichnissen pl.

In der gleichen Weise wie die Übersichtsspektren wurden auch die zur Kalibration aufgezeichneten Rotationsübergänge von OCS bearbeitet. Da ein Rotationsübergang im Verlauf einer Meßkampagne im allgemeinen mehrmals untersucht wurde, wurden die effektiven Linienpositionen für jedes der drei oben diskutierten Meßverfahren durch Mitteln bestimmt. Die weitere Vorgehensweise bei der Kalibration soll im folgenden exemplarisch anhand der im Verzeichnis BrCNO.c03 abgespeicherten Meßkampagne an BrCNO zwischen 79 und 117 GHz beschrieben werden: In Tabelle 4.4 sind für die betrachteten Rotationsübergänge die in der Literatur [18] angegebenen Linienposition ν_{lit} , die mit reduzierter Aufnahmegeschwindigkeit aufsteigend und absteigend gemessenen Linienpositionen $\nu_{\text{r,u}}$ und $\nu_{\text{r,d}}$ sowie die unter den Bedingungen des Übersichtsspektrums gemessenen Linienposition ν_0 gegebenübergestellt. Die mit reduzierter Aufnahmegeschwindigkeit gemessenen Linienpositionen wurden zunächst zu versatzfreien Linienpositionen $\nu_{\text{r,a}}$ gemittelt. Durch Vergleich dieser Linienpositionen mit den unter den Bedingungen des Übersichtsspektrums gemessenen Linienpositionen ν_0 konnte der Versatz im Übersichtsspektrum zu 1.67 (13) kHz bestimmt werden. Eine graphische Darstellung findet sich in Abbildung 4.14. Demnach liegt der frequenzunabhängige Anteil des systematischen Fehlers nahezu eine Größenordnung unter dem statistischen Fehler. Sehr viel größer ist demgegenüber der frequenzabhängige Anteil des systematischen Fehlers: Unter Berücksichtigung des eben bestimmten Versatzes von 1.67 kHz erbringt ein Vergleich der unter den Bedingungen des Übersichtsspektrums gemessenen Linienpositionen mit den Literaturwerten einen relativen Fehler von $-1.01 (13) \cdot 10^{-7}$, was in dem fraglichen Frequenzbereich einem absoluten Fehler um -10 kHz gleichkommt. Eine entsprechende Graphik ist in Abbildung 4.15 wiedergegeben. Für den systematischen Fehler $\delta\nu_{\text{syst}}$ einer Linienposition im Übersichtsspektrum folgt damit:

$$\delta\nu_{\text{syst}} = 1.67 (13) \text{ kHz} - 1.01 (13) \cdot 10^{-7} \cdot \nu_{\text{lit}}, \quad (4.10)$$

und anhand dieser Funktion wurden sämtliche hier gemessenen Linienpositionen von BrCNO korrigiert. Die entsprechenden Beziehungen für alle anderen Meßkampagnen an BrCNO, CICNO und NCCNO finden sich in Tabelle 4.5. Für zeitlich unmittelbar aufeinanderfolgende Messungen

wurde jeweils eine gemeinsame Kalibrationsfunktion bestimmt. Im Januar 1998 waren bei der Aufzeichnung des Rotationsspektrums von ClCNO mit dem AM-MSP 3 und dem InSb-Bolometer noch keine Rotationsübergänge von OCS aufgezeichnet worden, bevor der oben beschriebene Defekt auftrat. Daher wurde hier die Kalibrationsfunktion der im Juni im gleichen Frequenzbereich durchgeführten Meßkampagnen verwendet. Diese Vorgehensweise erscheint insofern unkritisch, als die Kalibrationsfunktion der ebenfalls im Januar mit dem InSb-Bolometer durchgeführten Meßkampagnen mit dem Verdoppler nur wenig von dieser Kalibrationsfunktion abweicht.

4.3 Das Submillimeterwellen-Spektrometer in Köln

Außer den in den kommerziellen Hochfrequenzgeneratoren von KVARZ und von AMC für den Frequenzbereich von etwa 50 bis 180 GHz eingesetzten Rückwärtswellenoszillatoren OB-70, OB-71 und OB-79 werden von ISTOK auch Rückwärtswellenoszillatoren für höhere Frequenzen hergestellt, für deren Betrieb jedoch zunehmend stärkere Magnetfelder notwendig sind. Auf der Basis dieser Oszillatoren wurde in den zurückliegenden Jahren am I. Physikalischen Institut der Universität zu Köln ein leistungsfähiges Spektrometer für den Submillimeterwellen-Bereich aufgebaut [20]. Derzeit stehen dort Oszillatoren mit Ausgangsleistungen zwischen 1 und 10 mW für den gesamten Frequenzbereich von etwa 230 bis 1500 GHz entsprechend 8 bis 50 cm^{-1} zur Verfügung [21], so daß jetzt eine hinreichende Überlappung mit dem durch herkömmliche Infrarot-Spektrometer im fernen Infrarot zugänglichen Bereich gewährleistet ist [22–24]. Wurden die ersten Messungen noch mit einem freilaufenden Oszillator durchgeführt [25], so gelang bald danach auch die Stabilisierung des Oszillators gegen einen kommerziellen Hochfrequenzgenerator mit Ausgangsfrequenzen um 100 GHz [26]. Im folgenden soll das Spektrometer in seiner jetzigen Ausbaustufe kurz beschrieben und danach auf die Messungen im Verlauf der vorliegenden Arbeit eingegangen werden.

4.3.1 Technische Beschreibung des Spektrometers

Anders als die Oszillatoren für den Millimeterwellen-Bereich, die von ISTOK mit einem integrierten Permanentmagneten ausgeliefert werden, müssen die Oszillatoren für den Submillimeterwellen-Bereich mit einem externen, wassergekühlten Elektromagneten betrieben werden, da nur so die benötigten starken Magnetfelder erzeugt werden können. Besonders kritisch ist hierbei die Justage des Oszillators zwischen den beiden Polschuhen des Elektromagneten.

Die im Kölner Submillimeterwellen-Spektrometer als Referenzoszillatoren verwendeten Hochfrequenzgeneratoren der Firma KVARZ entsprechen in ihren grundlegenden Funktionen den in Abschnitt 4.2 beschriebenen Hochfrequenzgeneratoren der Firma AMC, jedoch wird jetzt die zumeist im Frequenzbereich zwischen 78 und 118 GHz erzeugte Millimeterwelle nicht durch eine Absorptionszelle abgestrahlt, sondern in eine planare SCHOTTKY-Diode eingekoppelt, die sich am Ende eines Hohlleiters im Fokus eines Parabolspiegels befindet. Über diesen Parabolspiegel wird gleichzeitig ein kleiner Teil der vom hochfrequenten Oszillator über eine Kupferhorn-Antenne abgestrahlten Submillimeterwelle auf die planare SCHOTTKY-Diode geführt. Um an der Diode eine maximale Leistung zu erzielen, wird die Intensität der Millimeterwelle über einen E-H-Abstimmer, die Intensität der Submillimeterwelle über eine Teflon-Linse optimiert. Die Beschleunigungsspannung des hochfrequenten Oszillators wird nun so korrigiert, daß eine in der planaren SCHOTTKY-Diode durch Frequenzmischung erzeugte Zwischenfrequenz um 350 MHz

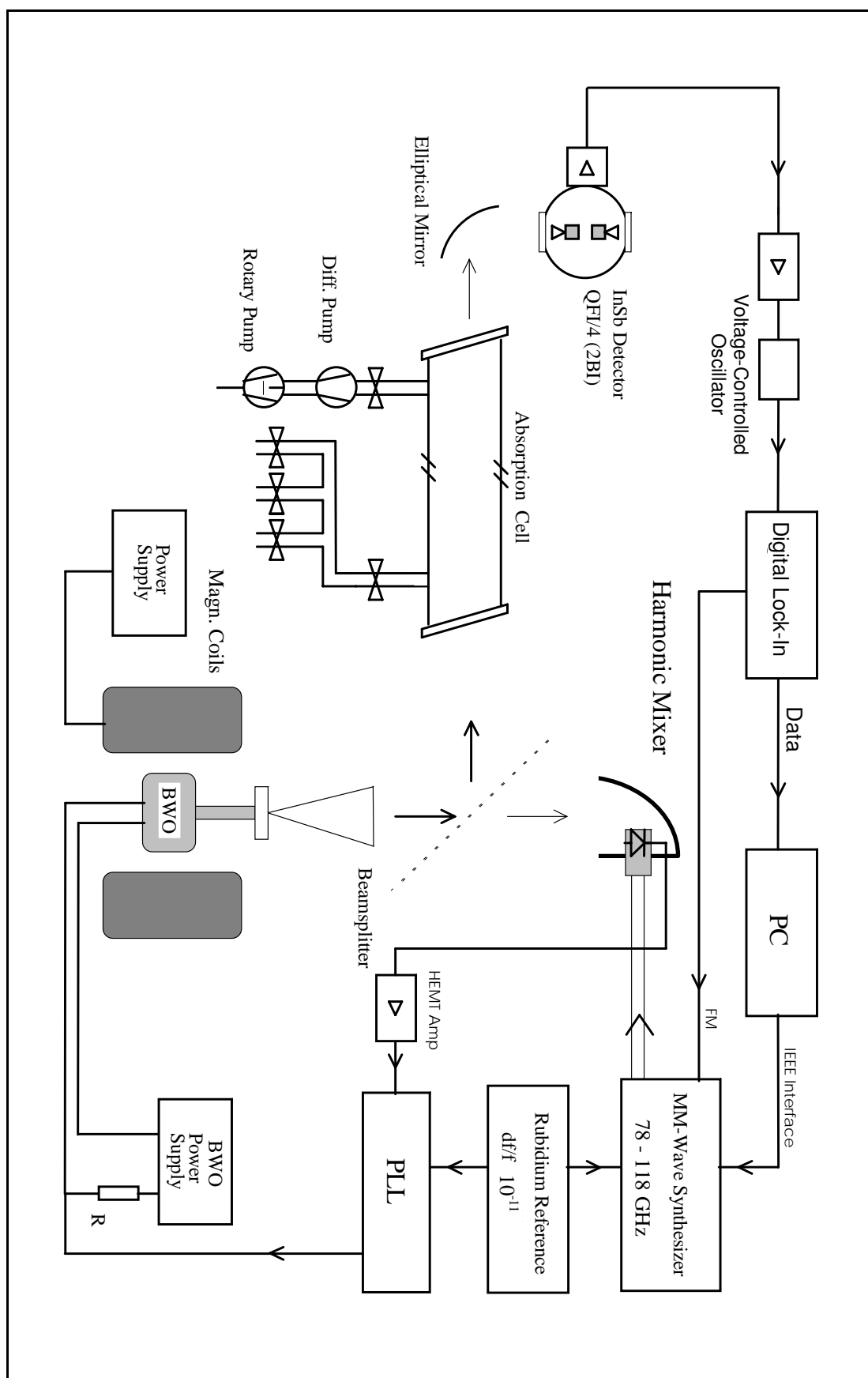


Abbildung 4.16 Blockschaubild des Submillimeterwellen-Spektrometers in Köln. Entnommen aus [8].

gegen die 5 MHz eines Frequenzstandards abgeglichen ist. Damit dieser phasenstabile Regelkreis zuverlässig arbeitet, muß das Verhältnis von Signal zu Rauschen auf der Zwischenfrequenz besser als 30 dB sein [23]. Um das zu erreichen, wird die Impedanz der Diode auf $50\ \Omega$ angepaßt und ein möglichst rauscharmer Vorverstärker in Form eines HEMT-Bauelements (von engl. *High Electron Mobility Transistor*), eines speziell konstruierten Feldeffekt-Transistors (FET, von engl. *Field Effect Transistor*), verwendet.

Als Frequenzstandard sowohl für den eben beschriebenen phasenstabilen Regelkreis als auch für den Referenzoszillator dient eine hochgenaue Rubidium-Atomuhr der Firma RHODE & SCHWARZ⁸, deren Kurzzeitstabilität mit $1 \cdot 10^{-11}$ Hz angegeben ist [23].

Der größere Teil der abgestrahlten Submillimeterwelle durchläuft eine Absorptionszelle der Länge 3.90 m mit einem Innendurchmesser von 10 cm und trifft auf ein InSb-Bolometer der Firma QMC, das in seinem grundlegenden Aufbau in etwa mit dem bereits in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen übereinstimmt. Zur optimalen Strahlführung befindet sich sowohl zwischen Oszillator und Absorptionszelle als auch zwischen Absorptionszelle und Detektor je eine Teflon-Linse. Schließlich wird auch hier das Prinzip von Frequenzmodulation und phasenempfindlicher Detektion mit einem phasenempfindlichen Verstärker angewendet. Die schrittweise Aufnahme eines Spektrums erfolgt im Prinzip analog wie bei den Millimeterwellen-Spektrometern der Baureihe AM-MSP. In beiden Fällen erfolgen Ansteuerung des Spektrometers und Aufzeichnung der Meßwerte von einem Rechner aus, wobei das hier verwendete Programm auf LIEDTKE zurückgeht [27].

4.3.2 Wahl der Aufnahmebedingungen

Ziel der gegen Ende Oktober 1997 in Köln durchgeführten Messungen war es, zusätzlich zu den in Gießen aufgezeichneten *a*-Typ-Rotationsübergängen auch *b*-Typ-Rotationsübergänge zunächst von BrCNO aufzuzeichnen. Da der rQ_0 -Zweig um 21 cm^{-1} entsprechend 630 GHz vermutet wurde, wurde hierzu ein Oszillator für den Frequenzbereich von 530 bis 714 GHz eingesetzt, dessen Ausgangsleistung zwischen 1.2 und 4 mW liegt [8]. Bei den durchgeführten Messungen konnte allerdings nur der Frequenzbereich von 563.4 bis 672.1 GHz, also 60 % des gesamten Frequenzbereichs abgedeckt werden, da sowohl bei niedrigeren als auch bei höheren Frequenzen aufgrund einer zu geringen Ausgangsleistung des Oszillators Probleme mit dem Mischer, mit dem phasenstabilen Regelkreis auftraten. Auch im mittleren Frequenzbereich mußte die Justage bereits nach kleinen Frequenzintervallen nachoptimiert werden, so daß das Spektrum in Portionen von lediglich rund 150 MHz aufgezeichnet wurde.

Aufgrund der vermutlich eher geringen Intensität der gesuchten *b*-Typ-Rotationsübergänge wurde trotz der sehr viel höheren Empfindlichkeit des InSb-Bolometers in diesem Frequenzbereich für den phasenempfindlichen Verstärker wie in Gießen eine Integrationszeit von 100 ms gewählt. Um jedoch in angemessener Zeit einen möglichst großen Frequenzbereich abdecken zu können, wurde eine Schrittweite von 480 kHz vorgegeben, ein Wert, der gerade noch ausreichen sollte, um bei $2f$ -Demodulation einen Übergang sicher zu erkennen und zuverlässige Informationen über seine Intensität zu erhalten. Die Modulationsfrequenz lag bei allen Messungen bei 8 kHz.

Aus den erwähnten Gründen wurden sämtliche Messungen zunächst mit möglichst hoher Verstärkung durchgeführt. In denjenigen Fällen, in denen intensitätsstarke *a*-Typ-Rotationsübergänge

⁸RHODE & SCHWARZ GmbH & Co. KG, Mühldorfstraße 15, 81671 München

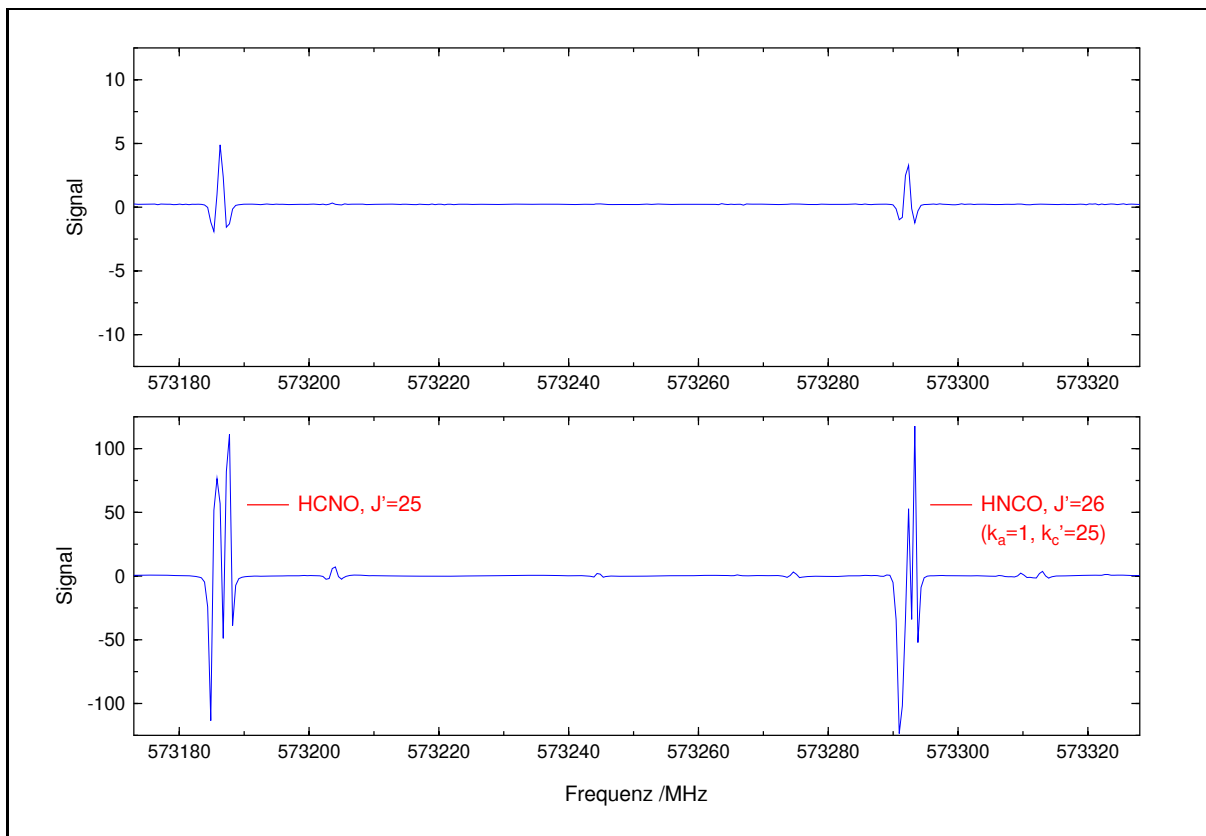


Abbildung 4.17 Spektrum der Pyrolyseprodukte von Br_2CNOH um 573.2 GHz. Die a -Typ-Rotationsübergänge $J = 25 \leftarrow 24$ von HCNO und $J = 26 \leftarrow 25$ mit $k_a = 1$ und $k_c = 25 \leftarrow 24$ von HNCO im jeweiligen Schwingungsgrundzustand sind im unten gezeigten, mit hoher Verstärkung aufgezeichneten Spektrum angeschlagen, weswegen zusätzlich das oben gezeigte Spektrum mit niedriger Verstärkung aufgezeichnet wurde.

von Knallsäure HCNO oder Isocyansäure HNCO zur Sättigung des Detektorsystems führten, erfolgte zusätzlich eine Messung mit niedrigerer Verstärkung. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 4.17 gezeigt.

4.3.3 Aufarbeitung der Spektren

Die Aufarbeitung der in Köln gemessenen Spektren gestaltete sich erheblich aufwendiger als die der in Gießen gemessenen. In den vom Steuerprogramm angelegten Dateien mit der Erweiterung .dat werden lediglich die Signalamplituden aufgezeichnet, nicht jedoch die zugehörigen Frequenzen. Diese können aber aus den parallel angelegten Dateien mit der Erweiterung .lis errechnet werden, die alle Informationen über Frequenzbereich und Schrittweite enthalten. Auf diese Weise wurden zunächst Dateien mit der Erweiterung .xy erzeugt, die im ASCII-Format Frequenz und zugehörige Signalamplitude beinhalten⁹. Alle Dateien aus den Messungen mit hoher Verstärkung wurden dann zu einer einzigen Datei amp_high.xy zusammengezogen, wobei die Wertepaare anschließend noch nach aufsteigender Frequenz sortiert werden mußten, da die Frequenzbereiche der einzelnen Messungen etwas überlappten. Abbildung 4.18 zeigt einen kleinen Ausschnitt des so erhaltenen Übersichtsspektrums. Das gesamte Übersichtsspektrum wurde danach wieder in kleinere Dateien mit der Erweiterung .xy aufgeteilt, die jeweils einen Frequenzbereich von 1 GHz

⁹Sämtliche Dateien sind auf der beigelegten Compact Disc im Verzeichnis BrCNO.c02 abgelegt.

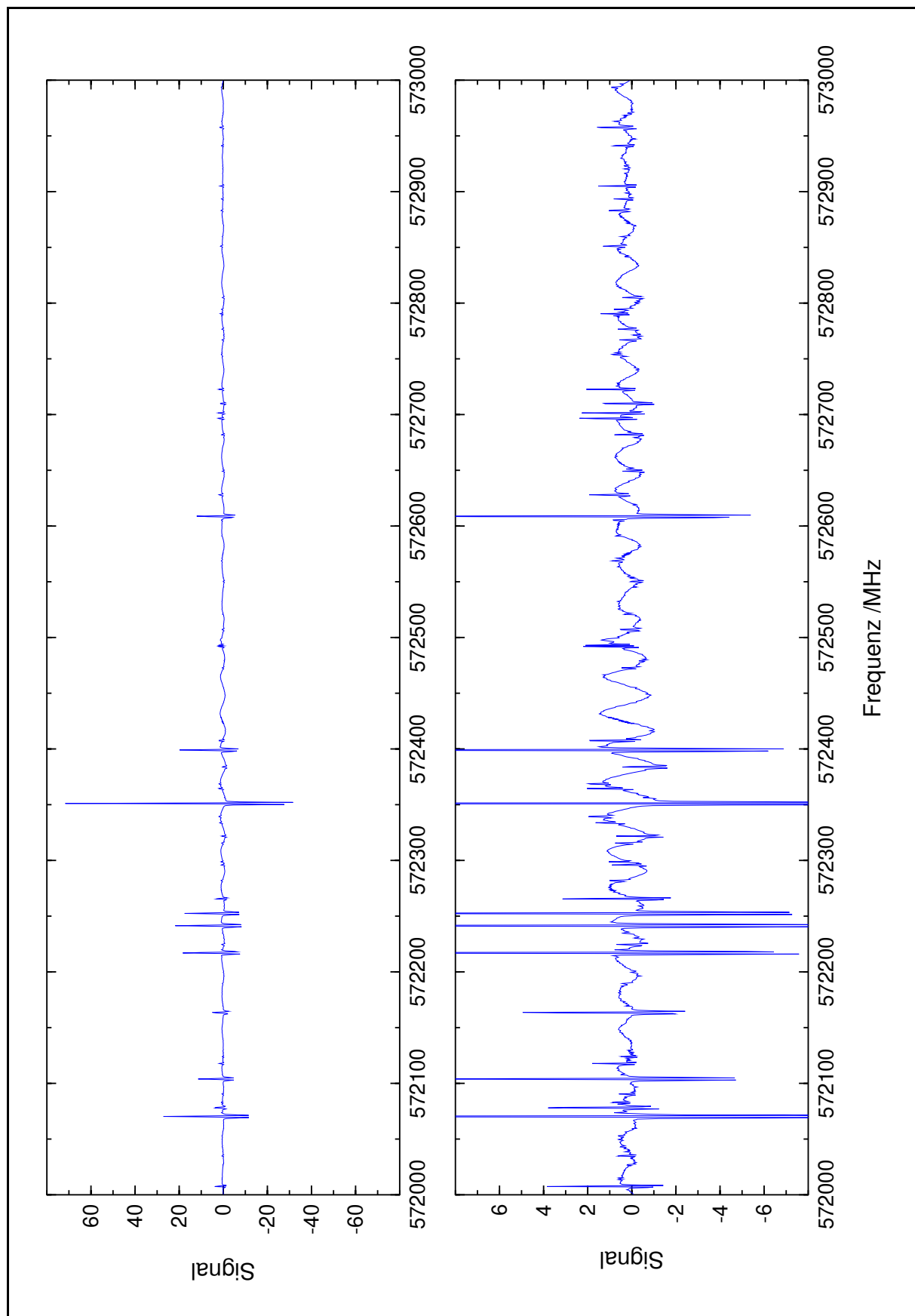


Abbildung 4.18 Übersichtsspektrum der Pyrolyseprodukte von Br_2CNOH zwischen 572 und 573 GHz. Zur besseren Übersicht ist das Spektrum wieder in zwei verschiedenen Skalierungen gezeigt.

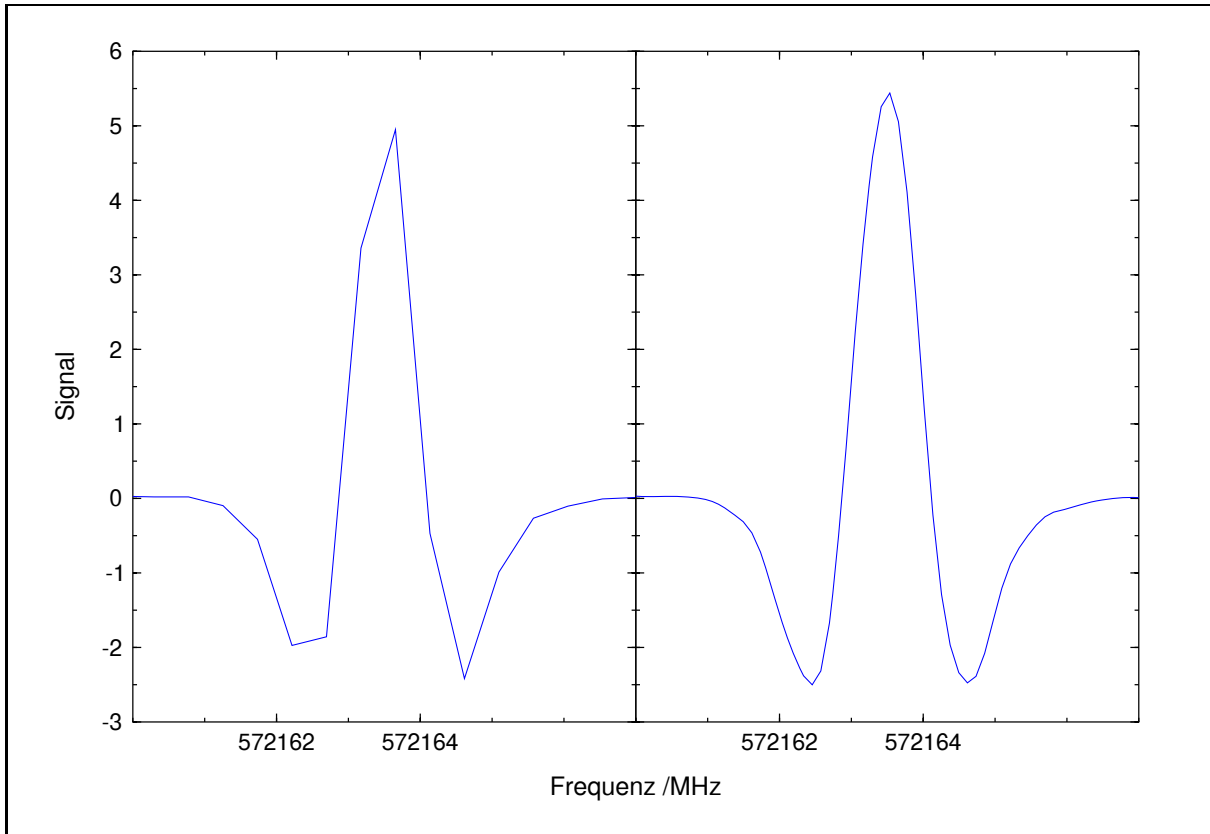


Abbildung 4.19 Darstellung eines Übergangs vor und nach *Postzerofilling* mit einer Vervierfachung der Anzahl von Datenpunkten. Durch diese Prozedur läßt sich der Zaunlattenefekt ohne Verlust an Intensität oder Genauigkeit kompensieren.

umfassen.

Wegen des aus der großen Schrittweite resultierenden Zaunlattenefekts, einer zu geringen Anzahl von Datenpunkten zur Beschreibung der Linienform, konnten diese Spektren jedoch noch nicht zum Bestimmen von Linienpositionen herangezogen werden. Daher wurde jedes einzelne Spektrum in das im nächsten Kapitel näher beschriebene Programm OPUS eingelesen und die Anzahl der Datenpunkten durch den dort implementierten *Postzerofilling*-Algorithmus vervielfacht. Hierbei ist noch auf eine kleine Besonderheit hinzuweisen: Legt man einen konstanten Punktabstand von 480 kHz zugrunde, so erhält man für jedes Spektrum eine Anzahl von 2084 oder $2^{11} + 36$ Datenpunkten. Da der eigentliche *Postzerofilling*-Algorithmus jedoch eine Anzahl von 2^n Datenpunkten voraussetzt, und im Programm OPUS daher entsprechende Korrekturen vorgenommen werden, führte ein *Postzerofilling*-Faktor von zwei in aller Regel nahezu zu einer Vervierfachung der Anzahl von Datenpunkten. Hinzu kommt, daß die Dichte der Datenpunkte innerhalb eines Spektrums durch das Überlappen der Frequenzbereiche der einzelnen Messungen nicht konstant war, sondern neben großen Bereichen mit einem Punktabstand von 480 kHz immer auch kleine Bereiche mit einem mittleren Punktabstand von 240 kHz auftraten, wohingegen für den *Postzerofilling*-Algorithmus ein konstanter Punktabstand erforderlich ist, so daß im Programm OPUS zusätzlich auch eine Umskalierung erfolgte. In denjenigen Fällen, in denen im Spektrum größere Bereiche mit einem mittleren Punktabstand von 240 kHz auftraten, führte das dazu, daß nach *Postzerofilling* eine noch zwei- bis dreimal größere Anzahl von Datenpunkten erhalten wurde. In diesen Spektren wurde die Dichte der Datenpunkte anschließend durch das Löschen von Datenpunkten wieder auf das „normale“ Maß reduziert. Zur Illustration des

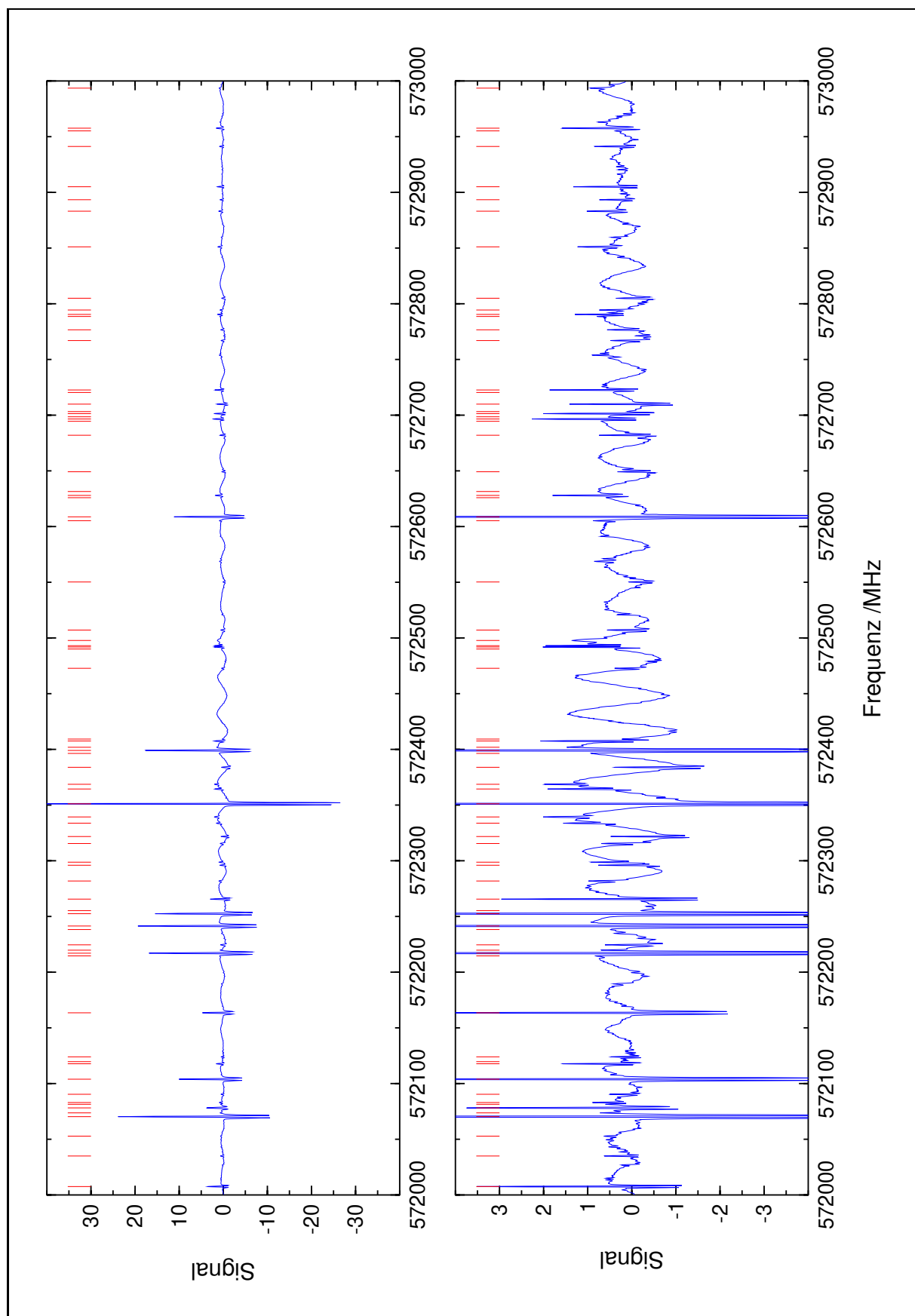


Abbildung 4.20 Erkannte Übergänge im Übersichtsspektrum der Pyrolyseprodukte von Br_2CNOH , markiert durch senkrechte rote Striche. Wie in Abbildung 4.18 ist das Spektrum auch hier in zwei verschiedenen Skalierungen gezeigt.

Zaunlatteneffekts und des *Postzerofilling* mag Abbildung 4.19 dienen. Zum Bestimmen von Linienpositionen wurde dann wieder die im oben beschriebenen Programm Bigdata von PREUSSER integrierte *Peakfinder*-Routine verwendet. Exemplarisch sind die in einem Spektrum erkannten Übergänge in Abbildung 4.20 gezeigt. Der statistische Fehler einer Linienposition kann unter diesem Umständen bestenfalls mit 100 kHz angegeben werden, wohingegen unter optimalen Bedingungen für intensitätsstarke Übergänge 5 kHz zu erzielen sind [23]. In Anbetracht der hohen Qualität des Frequenzstandards kann der systematische Fehler demgegenüber vernachlässigt werden.

4.4 Der *FASSST*-Aufbau in Columbus

Auch in dem vor drei Jahren am Department of Physics der Ohio State University in Columbus entwickelten *FASSST*-Aufbau (von engl. *Fast Scan Submillimeter Spectroscopic Technique*) für den Submillimeterwellen-Bereich werden bislang Rückwärtswellenoszillatoren von ISTOK als Strahlungsquellen und InSb-Bolometer als Detektoren eingesetzt [28]. In seiner Konzeption unterscheidet sich dieses Spektrometer jedoch grundlegend von den bisher vorgestellten Spektrometern für den Millimeterwellen- und Submillimeterwellen-Bereich, da es ohne phasenstabilen Regelkreis auskommt. Stattdessen wird ein zunächst als Funktion der Beschleunigungsspannung aufgezeichnetes Probenspektrum ähnlich wie etwa in der Diodenlaser-Spektroskopie mit einem Referenzspektrum und einem Etalonspektrum kalibriert, die beide parallel zum Probenspektrum aufgenommen werden. Dieses Konzept erlaubt es, ein Spektrum mit einer Geschwindigkeit von rund 10^5 DOPPLER-limitierten Linienbreiten pro Sekunde aufzuzeichnen und ist darin dem konventionellen Konzept um nahezu sechs Größenordnungen überlegen. Der grundlegende Nachteil des *FASSST*-Konzepts besteht umgekehrt darin, daß keine Frequenzmodulation und damit keine phasenempfindliche Detektion möglich ist.

4.4.1 Technische Beschreibung des Spektrometers

Bedingt durch den quasi-optischen Aufbau ist das *FASSST*-Konzept nur für Frequenzbereiche oberhalb von 200 GHz wirklich gut geeignet. Gleichzeitig bedeutet das, daß für die verwendeten Oszillatoren grundsätzlich wieder ein externer Elektromagnet erforderlich ist, in dessen Magnetfeld der Oszillator sorgfältig justiert werden muß. Die ersten Experimente wurden mit einem Oszillator OB-30 im Frequenzbereich zwischen 240 und 375 GHz durchgeführt; mittlerweile stehen aber auch Oszillatoren für höhere Frequenzbereiche zur Verfügung.

Da die vom Oszillator abgestrahlte Submillimeterwelle aufgrund des notwendigerweise etwas zu groß dimensionierten Hohlleiters¹⁰ zunächst keine definierte Polarisationssebene hat, durchläuft sie unmittelbar nach Austritt aus der Hornantenne einen Gitternetz-Polarisator. Über einen zweiten Gitternetz-Polarisator werden dann etwa 10 % der Leistung ausgekoppelt, wohingegen die verbleibenden 90 % durch eine Absorptionszelle mit dem zu untersuchenden Probegas geführt werden. Von den ausgekoppelten 10 % wird ein weiterer Teil abgekoppelt und durch eine mit einem Referenzgas gefüllte Absorptionszelle geführt, der verbleibende Rest wird in ein FABRY-PÉROT-Etalon eingekoppelt. In allen drei Fällen wird ein InSb-Bolometer als Detektor verwendet, und wie bei dem im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen konventionellen

¹⁰Ein auf die höchste Frequenz abgestimmter Hohlleiter würde die Submillimeterwelle bei niedrigeren Frequenzen nicht mehr passieren lassen.

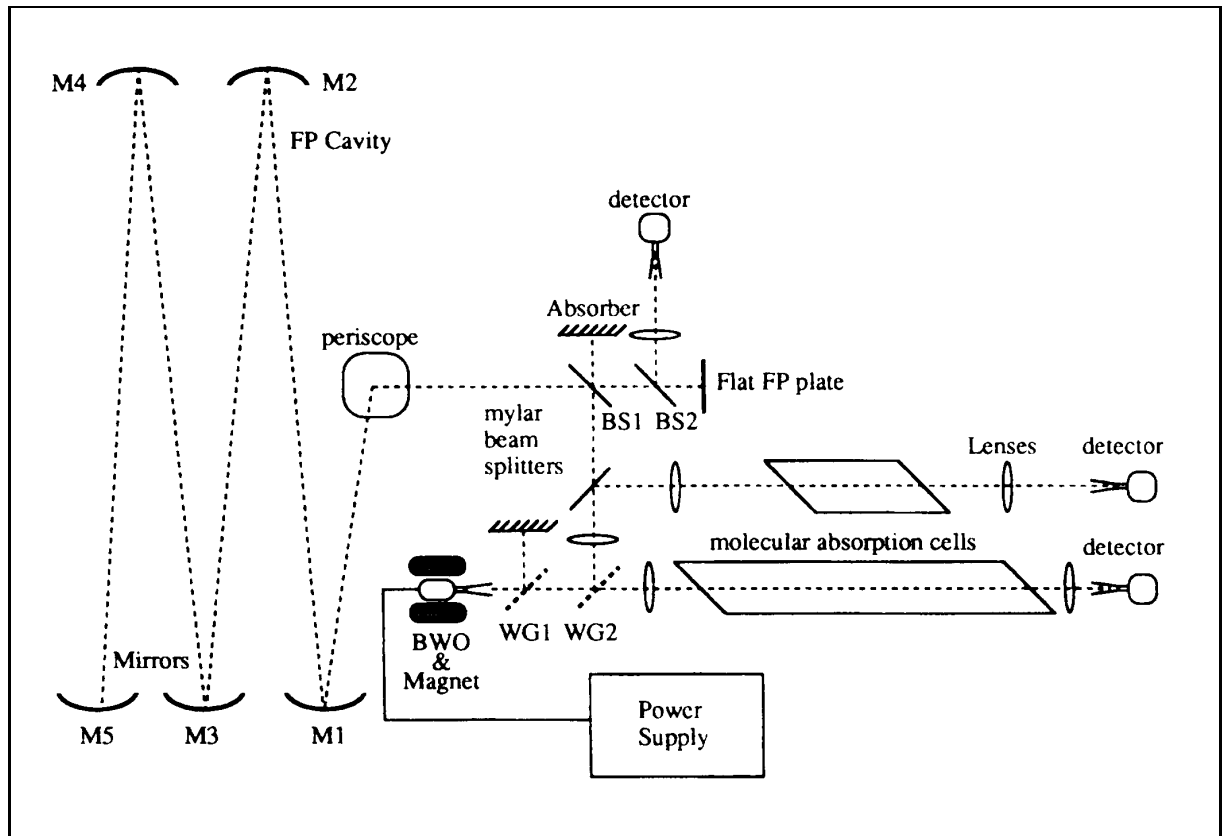


Abbildung 4.21 Blockschaltbild des *FASSST*-Aufbaus in Columbus. Entnommen aus [28].

Submillimeterwellen-Spektrometer dienen Teflon-Linsen zur Justage des Strahlengangs.

Das hier verwendete Etalon ist mehrfach gefaltet aus fünf Hohlspiegeln aus Metall aufgebaut und hat eine Gesamtlänge von rund 38.89 m, woraus sich für die resonanten Moden ein Abstand von etwa 3.854 MHz errechnet. Dieser Wert bestimmt gleichzeitig die Periode der *fringes*, der Frequenzmarken im Etalonspektrum. Aufgrund der im Vergleich zum optischen Bereich immer noch sehr großen Wellenlänge werden hierbei keine besonders hohen Anforderungen an die Güte der Oberflächen der Hohlspiegel gestellt.

Die Aufnahme eines Spektrums erfolgt nun in der Weise, daß die Beschleunigungsspannung und damit die Frequenz des Oszillators kontinuierlich durchgestimmt wird, wobei etwa jede Mikrosekunde ein Datenpunkt aufgezeichnet wird. Diese maximale Abtastrate von 1 MHz ist hierbei durch die Trägheit des Detektors vorgegeben. Indem die DOPPLER-limitierten Linienbreiten in dem betreffenden Frequenzbereich einen Punktabstand von bis zu 100 kHz erlauben, ergibt sich daraus ein Zeitbedarf von 10 μ s für die Aufnahme von 1 MHz oder 10 ms für die Aufnahme von 1 GHz, womit in einer Sekunde ein Spektrum von 100 GHz aufgezeichnet werden kann. Da die Beschleunigungsspannung in diesem Zeitraum um mehrere Kilovolt variiert wird, werden gleichzeitig sehr hohe Anforderungen an die Spannungsversorgung gestellt.

Zur Kalibration werden zuerst die zugehörigen Beschleunigungsspannungen der im Referenzspektrum beobachteten Übergänge mit den in der Literatur angegebenen Übergangsfrequenzen verglichen. Je nach untersuchtem Frequenzbereich und Referenzgas stehen hierzu etwa 50 Übergänge zur Verfügung. Auf dieser Grundlage werden dann die zugehörigen Beschleunigungsspan-

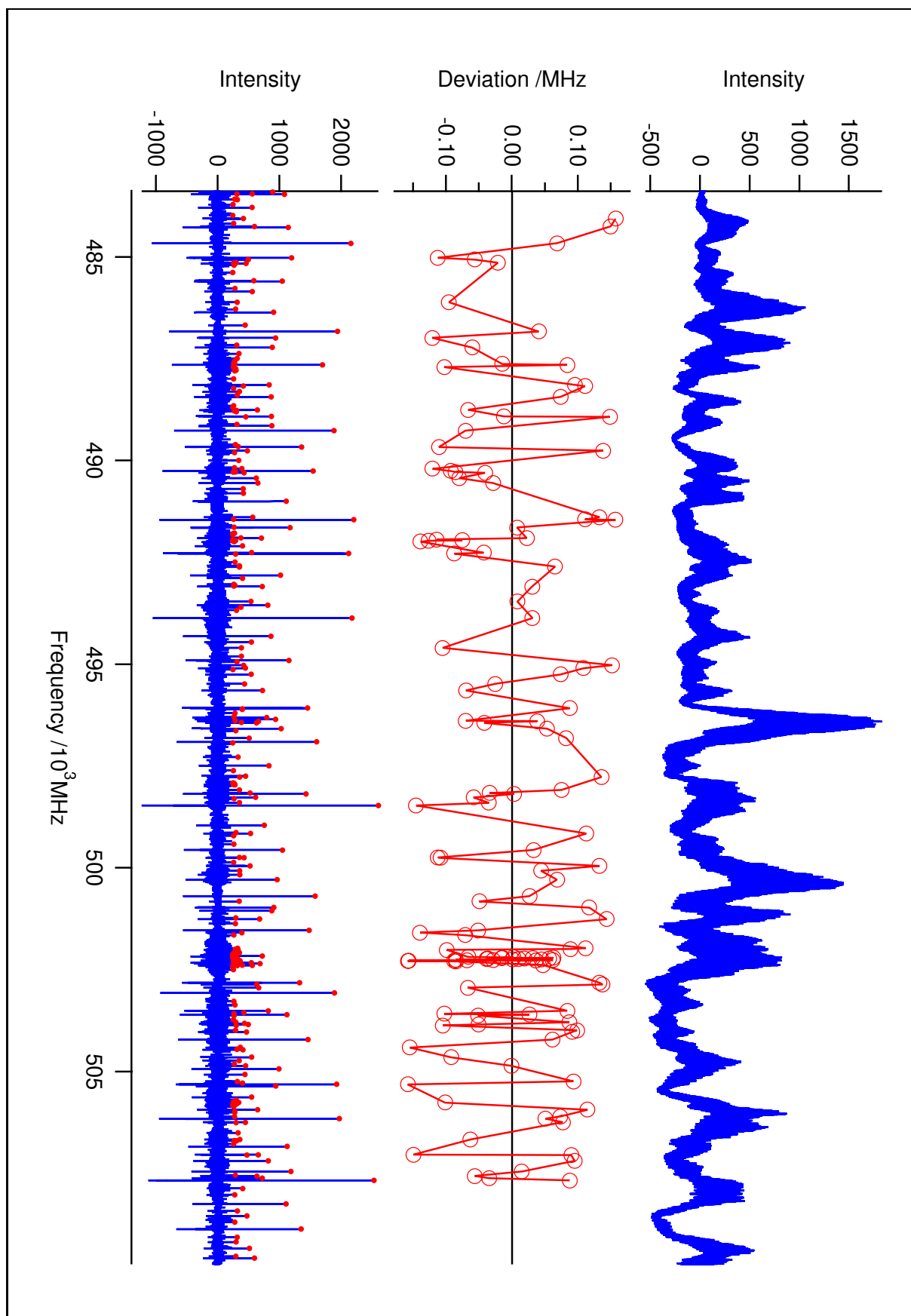


Abbildung 4.22 FASSST-Spektrum von NCCNO. Der obere Graph zeigt das Etalonspektrum, der mittlere die Differenzen zwischen den vorgegebenen und den errechneten Übergangsfrequenzen der zur Kalibration verwendeten Übergänge, und der untere das Probenspektrum, in dem alle Übergänge mit roten Kreisen markiert sind.

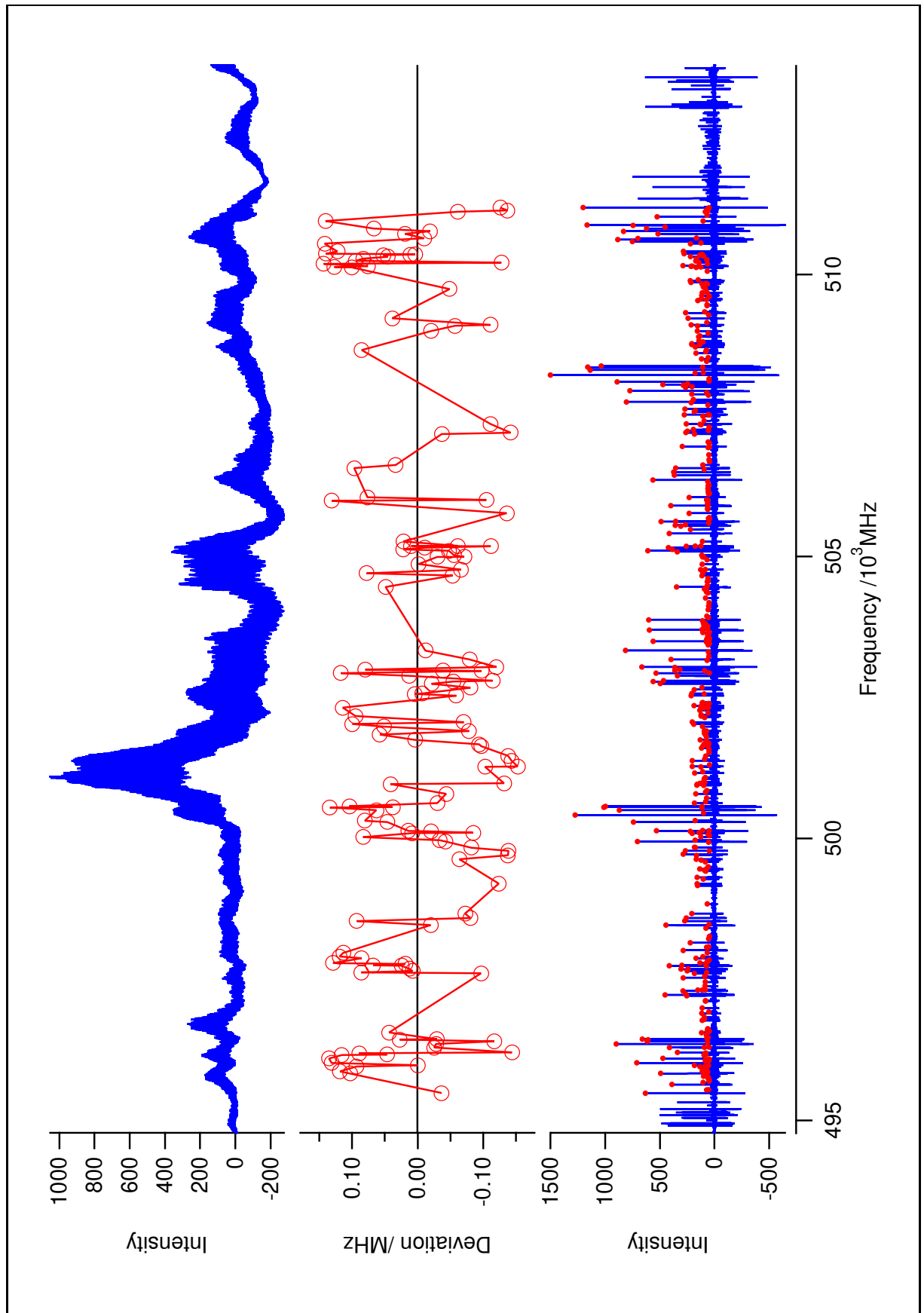


Abbildung 4.23 *FASSST*-Spektrum von H_3CCNO . Wie in Abbildung 4.22 zeigt der obere Graph das Etalonspektrum, der mittlere die Differenzen zwischen den vorgegebenen und den errechneten Übergangsfrequenzen der zur Kalibration verwendeten Übergänge, und der untere das Probenspektrum, in dem wieder alle Übergänge mit roten Kreisen markiert sind.

nungen der *fringes* im Etalonspektrum in Frequenzen umgerechnet, und schließlich können aus den zugehörigen Beschleunigungsspannungen der im Probenspektrum beobachteten Übergänge durch einfache lineare Interpolation zwischen den jeweils benachbarten *fringes* die gesuchten Übergangsfrequenzen errechnet werden.

4.4.2 Wahl der Aufnahmebedingungen

Ende Juni 1998 wurden einige Messungen in Columbus durchgeführt, um einen Ausschnitt des Rotationsspektrums von NCCNO auch im Submillimeterwellen-Bereich aufzuzeichnen. Gleichzeitig wurde auch ein Ausschnitt des Rotationsspektrums von H_3CCNO aufgenommen. Der zu diesem Zeitpunkt eingebaute Oszillator OB-80 deckt insgesamt den Frequenzbereich zwischen 375 GHz und 530 GHz ab, wobei jedoch nur in einem etwa 25 GHz großen Intervall um 500 GHz tatsächlich gemessen wurde, da sich zum einen die Justage als nicht ganz unproblematisch erwies und zum anderen im Etalon breitbandige Absorptionen durch atmosphärisches Wasser auftraten, die in einigen Frequenzbereichen keine *fringes* mehr erkennen ließen.

Die Zeitkonstanten im Detektorsystem wurden so gewählt, daß ein Spektrum im wesentlichen als erste Ableitung aufgezeichnet wurde. Der mittlere Punktabstand lag jeweils bei rund 60 kHz. Als Referenzgas wurde Schwefeldioxid SO_2 gewählt, von dem in dem betreffenden Frequenzbereich für eine große Anzahl von Übergängen genaue Übergangsfrequenzen aus der Literatur bekannt sind. Abweichend von der oben beschriebenen externen Kalibration wurde jedoch im Interesse einer höheren Leistung im Etalon jeweils intern kalibriert, indem eine kleine Menge des Referenzgases zum Probengas gemischt wurde. Da einige Übergänge des Referenzgases trotzdem sehr viel intensiver waren als diejenigen der Probengase und bei einer auf das Probengas abgestimmten Verstärkung zur Sättigung des Detektorsystems führten, wurden jeweils zwei Spektren aufgezeichnet: Ein Spektrum ohne Referenzgas bei hoher Verstärkung sowie ein Spektrum mit Referenzgas bei niedriger Verstärkung.

4.4.3 Aufarbeitung der Spektren

Im angeschlossenen Rechner wurden die erhaltenen Derivativspektren erster Ordnung zunächst durch Faltung in Derivativspektren zweiter Ordnung überführt. Die mit Referenzgas bei niedriger Verstärkung aufgezeichneten Spektren wurden kalibriert und so die Übergangsfrequenzen hinreichend intensitätsstarker Übergänge des Probengases bestimmt. Diese wurden danach in einem zweiten Schritt zur Kalibration der ohne Referenzgas bei hoher Verstärkung aufgezeichneten Spektren verwendet. Die schließlich für NCCNO zwischen 483.4 und 509.7 GHz und für H_3CCNO zwischen 494.8 und 513.7 GHz bei hoher Verstärkung erhaltenen Spektren sind in Abbildung 4.22 und 4.23 gezeigt, wobei die gefundenen Übergänge jeweils mit roten Kreisen markiert sind. Dargestellt sind neben dem Probenspektrum immer auch das Etalonspektrum sowie die Differenzen zwischen den vorgegebenen und den errechneten Übergangsfrequenzen der zur Kalibration verwendeten Übergänge des Probengases. Aus diesen Differenzen läßt sich für eine Übergangsfrequenz im Probenspektrum ein statistischer Fehler von rund 100 kHz ableiten. Da jedoch die zur Kalibration vorgegebenen Übergangsfrequenzen selbst aus einem kalibrierten Spektrum bestimmt wurden und daher mit einem vergleichbaren Fehler behaftet sind, errechnet sich nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ein tatsächlicher statistischer Fehler von rund 150 kHz. In konservativer Abschätzung wurde allerdings für die Auswertung von einem Fehler

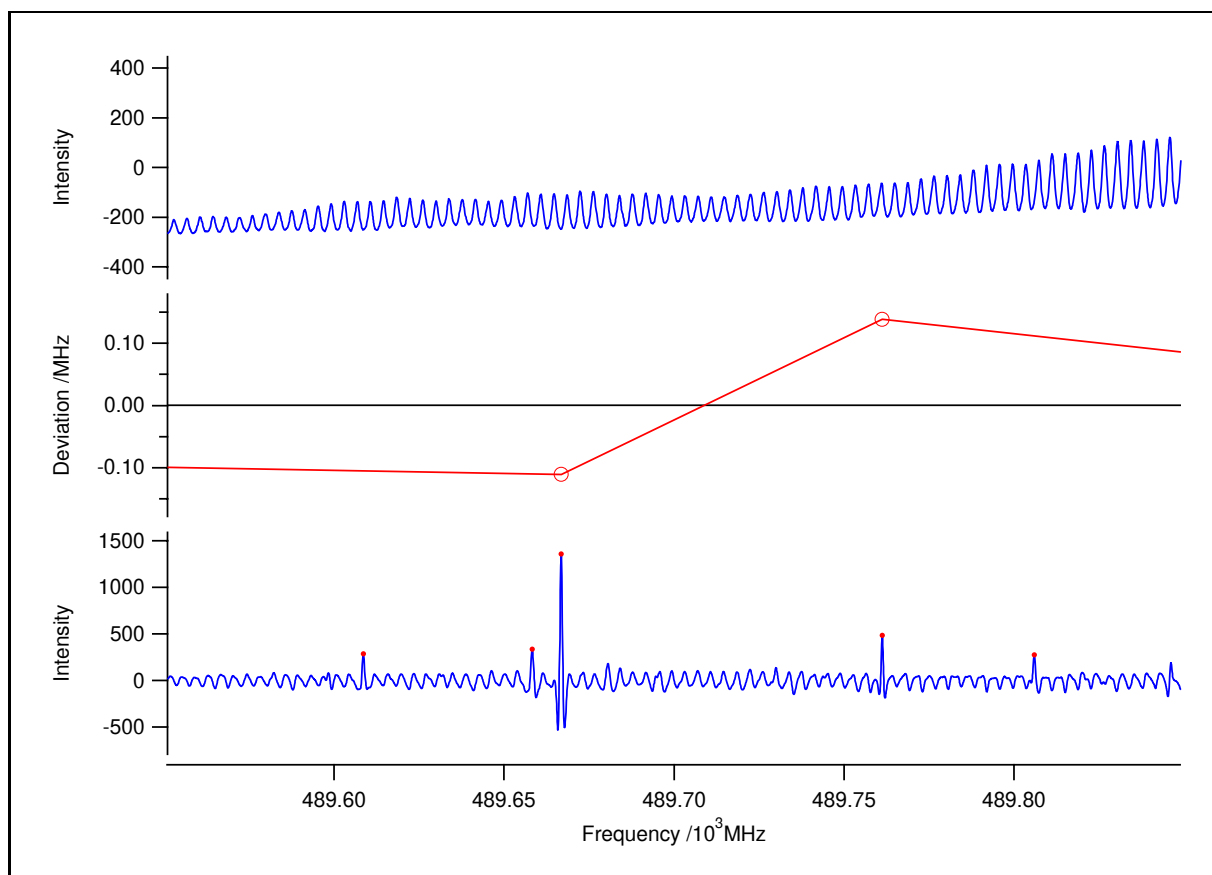


Abbildung 4.24 Ausschnitt aus dem in Abbildung 4.22 gezeigten *FASSST*-Spektrum von NCCNO.

von 200 kHz für intensitätsstarke Übergänge und von einem Fehler von 300 kHz für intensitätsschwache Übergänge ausgegangen. Wie Abbildung 4.24 zu entnehmen, ist der limitierende Faktor hierbei weniger das Rauschen als vielmehr das Durchschlagen der im Etalon erzeugten *fringes* ins Probenspektrum. Vor diesem Hintergrund relativiert sich auch der eingangs genannte Nachteil, daß prinzipiell keine phasenempfindliche Detektion möglich ist.

4.5 Literaturverzeichnis

- [1] J. EKKERS AND W. H. FLYGARE, **Pulsed Microwave Fourier Transform Spectrometer**, *Rev. Sci. Instrum.* **47**, 448–454 (1976).
- [2] T. J. BALLE AND W. H. FLYGARE, **Fabry-Perot Cavity Pulsed Fourier Transform Microwave Spectrometer with a Pulsed Nozzle Particle Source**, *Rev. Sci. Instrum.* **52**, 33–45 (1981).
- [3] R. KEWLEY, K. V. L. N. SASTRY, M. WINNEWISSER, AND W. GORDY, **Millimeter Wave Spectroscopy of Unstable Molecular Species I. Carbon Monosulfide**, *J. Chem. Phys.* **39**, 2856–2860 (1963).
- [4] W. DEMTRÖDER, **Laserspektroskopie**, **2. Auflage**, Springer-Verlag, Berlin (1991).
- [5] W. GORDY AND R. L. COOK, **Microwave Molecular Spectra**, **3rd edition**, John Wiley & Sons, New York (1984).
- [6] W. NAGOURNEY, **Baseline Suppression in Microwave Spectroscopy using Frequency Modulation and Harmonic Detection**, *Rev. Sci. Instrum.* **49**, 1072–1076

- (1978).
- [7] V. WAGENER, **Spektroskopie an Heterokumulenen vom Bereich der Millimeterwellen bis zum fernen Infrarot**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1997).
 - [8] W. JABS, **Hochauflösende Gasphasen-Spektroskopie an instabilen Molekülen: Zur Struktur und internen Dynamik des Carbodiimids, HNCNH, und Spektren des Cyanamids, H₂NCN**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1998).
 - [9] M. WINNEWISSER, H. LICHAU, AND F. WOLF, **The Rotational Spectrum of OCCCS Revisited**, *Manuskript in Vorbereitung* (1998).
 - [10] H. LICHAU, **Millimeterwellenspektroskopie am Heterokumulenen Trikohlenstoffoxidsulfid C₃OS**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1996).
 - [11] W. JABS, M. WINNEWISSER, S. P. BELOV, F. LEWEN, F. MAIWALD, AND G. WINNEWISSER, **The Structure of Carbodiimide**, *Mol. Phys.*, *eingereicht zur Veröffentlichung* (1998).
 - [12] A. PREDOI-CROSS, L.-H. XU, M. S. WALSH, R. M. LEES, M. WINNEWISSER, AND H. LICHAU, **New Measurements and Assignments in the Millimeter-Wave Spectrum of CD₃OH**, *J. Mol. Spectrosc.* **188**, 94–101 (1998).
 - [13] F. MAIWALD, F. LEWEN, B. VOWINKEL, W. JABS, D. G. PAVELJEV, M. WINNEWISSER, AND G. WINNEWISSER, **Planar Schottky Diode Frequency Multiplier for Molecular Spectroscopy up to 1.3 THz**, *IEEE Microwave and Guided Wave Letters*, *eingereicht zur Veröffentlichung* (1998).
 - [14] **Operating Manual for AM/FM Signal Generators - 2030 Series**, Marconi Instruments Ltd, Stevenage (1994).
 - [15] I. N. BRONSTEIN UND K. A. SEMENDJAJEW, **Taschenbuch der Mathematik, 25. Auflage**, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1991).
 - [16] F. LEWEN, D. G. PAVELJEV, B. VOWINKEL, J. FREYER, H. GROTHE, AND G. WINNEWISSER, **Planar Schottky Diodes for THz Applications**, *Proceedings 4th International Workshop on Terahertz Electronics*, Erlangen (1996).
 - [17] J. W. BRAULT, **High Precision Fourier Transform Spectroscopy: The Critical Role of Phase Corrections**, *Mikrochim. Acta* **3**, 215–227 (1987).
 - [18] A. V. BURENIN, A. N. VALDOV, V. M. DEMKIN, E. N. KARYAKIN, A. F. KRUPNOV, AND S. M. SHAPIN, **Tablitsy spektralnykh linii. Vratschatelnyi spektr serookisi ugleroda OCS**, Akademia nauk SSSR, Moskwa (1979).
 - [19] A. SAVITZKY AND M. J. E. GOLAY, **Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures**, *Analytical Chemistry* **36**, 1627–1639 (1964).
 - [20] G. WINNEWISSER, **Spectroscopy in the Terahertz Region**, *Vib. Spectrosc.* **8**, 241–253 (1995).
 - [21] TH. H. KLAUS, **High Precision Rotational Spectroscopy of Light Molecules in the Terahertz Region**, *Dissertation*, Universität zu Köln (1997).
 - [22] S. P. BELOV, M. LIEDTKE, TH. KLAUS, R. SCHIEDER, A. H. SALECK, J. BEHREND, K. M. T. YAMADA, G. WINNEWISSER, AND A. F. KRUPNOV, **Precision Measurement of the ^rQ₂ Branch at 700 GHz and the ^rQ₃ Branch at 980 GHz of HSSH**, *J. Mol. Spectrosc.* **166**, 489–494 (1994).
 - [23] S. P. BELOV, F. LEWEN, TH. KLAUS, AND G. WINNEWISSER, **The ^rQ₄ Branch of HSSH at 1.25 THz**, *J. Mol. Spectrosc.* **174**, 606–612 (1995).
 - [24] A. H. SALECK, TH. KLAUS, S. P. BELOV, AND G. WINNEWISSER, **THz Rotational Spectroscopy of HBr Isotopomers in their $v = 0, 1$ States**, *Z. Naturforsch.* **51a**, 898–904 (1996).

-
- [25] M. LIEDTKE, R. SCHIEDER, K. M. T. YAMADA, G. WINNEWISSER, S. P. BELOV, AND A. F. KRUPNOV, **The rQ_3 Branch of HSSH at 980 GHz: Anomalous K -Doubling of the $K_a = 3$ Levels**, *J. Mol. Spectrosc.* **161**, 317–321 (1993).
- [26] G. WINNEWISSER, A. F. KRUPNOV, M. YU. TRETYAKOV, M. LIEDTKE, F. LEWEN, A. H. SALECK, R. SCHIEDER, A. P. SHKAEV, AND S. V. VOLOKHOV, **Precision Broad-band Spectroscopy in the Terahertz Region**, *J. Mol. Spectrosc.* **165**, 294–300 (1994).
- [27] M. LIEDTKE, **Struktur von *cis*- und *trans*-H₂S₃ - Submillimeterwellenspektroskopie im Terahertzbereich**, *Dissertation*, Universität zu Köln (1993).
- [28] D. T. PETKIE, T. M. GOYETTE, R. P. A. BETTENS, S. P. BELOV, S. ALBERT, P. HELMINGER, AND F. C. DE LUCIA, **A Fast Scan Submillimeter Spectroscopic Technique**, *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 1675–1683 (1996).

Kapitel 5

INFRAROT-SPEKTROSKOPIE IN DER ORTSDOMÄNE

Neben den im vorangegangenen Kapitel angesprochenen reinen Rotationsspektren wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch rotationsaufgelöste Vibrationsspektren von OC_3S und von NCCNO im fernen bzw. im mittleren Infrarot aufgenommen. In Tabelle 5.1 sind die einzelnen Bereiche der infraroten Strahlung wieder nach Frequenz ν , Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und Wellenlänge λ in das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung eingeordnet.

Tabelle 5.1 Untergliederung des Spektrums der elektromagnetischen Strahlung zwischen 0.5 mm und 800 nm.

	ν / THz	$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\lambda / \mu\text{m}$
fernere Infrarot	0.6 - 6	20 - 200	500 - 50
mittleres Infrarot	6 - 120	200 - 4000	50 - 2.5
nahes Infrarot	120 - 360	4000 - 12000	2.5 - 0.8

Zwar existieren analog zu den monochromatischen Strahlungsquellen für die Mikrowellen- und die Millimeterwellen-Spektroskopie auch monochromatische Strahlungsquellen für die Infrarot-Spektroskopie in Form von Gas-, Farbstoff- und Festkörper-Lasern, da diese jedoch vergleichsweise teuer und zumeist nur sehr begrenzt durchstimmbare sind, werden für Routineuntersuchungen in aller Regel noch polychromatische Strahlungsquellen verwendet.

Gängigste polychromatische Strahlungsquelle für das mittlere Infrarot ist der Globar, ein durch Anlegen einer elektrischen Spannung zum Glühen gebrachter Stab aus Siliciumcarbid, der sich von etwa 100 bis $5\,000\text{ cm}^{-1}$ einsetzen läßt. Für das nahe Infrarot lassen sich handelsübliche Wolfram-Glühlampen verwenden, deren Einsatzbereich je nach Hersteller etwa zwischen $2\,500$ und $25\,000\text{ cm}^{-1}$ liegt. Für das ferne Infrarot sind thermische Strahler aufgrund zu geringer Ausgangsleistungen hingegen nicht mehr geeignet; stattdessen wird hier zumeist eine Hochdruck-Quecksilberlampe verwendet, die sich für Wellenzahlen von 5 bis 400 cm^{-1} eignet.

Als Detektoren werden im fernen Infrarot zumeist Halbleiter-Bolometer auf Silicium- oder Germanium-Basis benutzt. In diesen „echten“ Bolometern wird ein in aller Regel mit flüssigem Helium gekühltes Halbleiter-Element durch die auftreffende Infrarot-Strahlung geringfügig erwärmt und die dadurch resultierende Änderung der Leitfähigkeit gemessen. Im mittleren und im nahen Infrarot werden im allgemeinen wieder Photoleiter eingesetzt, anders als in den im vorangegangenen Kapitel besprochenen *Hot-Electron*-Bolometern erfolgt die Änderung der

Leitfähigkeit des Halbleiters jetzt jedoch nicht durch Anregung von Elektronen innerhalb des Leitungsbands, sondern durch Anregung von Elektronen in das Leitungsband hinein. Unterhalb von 2000 cm^{-1} lassen sich unter anderem Ge:Cu-Halbleiter bei der Temperatur flüssigen Heliums, bei höheren Wellenzahlen InSb-Halbleiter bei der Temperatur flüssigen Stickstoffs verwenden. Eine eingehendere Abhandlung findet sich bei [1].

Alle in späteren Kapiteln diskutierten Vibrationsspektren wurden mit einem hochauflösenden FOURIER-Transform-Infrarot-Spektrometer, kurz FTIR-Spektrometer, vom Typ IFS 120 HR der Firma Bruker¹ in Gießen aufgezeichnet. Im folgenden soll daher zunächst allgemein auf die FTIR-Spektroskopie eingegangen und anschließend das IFS 120 HR in seinen wichtigsten Eigenschaften beschrieben werden.

5.1 Grundlagen der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie

In der herkömmlichen IR-Spektroskopie wird ein Spektrum durch kontinuierliches Durchstimmen eines Monochromators aufgezeichnet, der die von einer polychromatischen Strahlungsquelle emittierte Strahlung in kleine Wellenzahlenintervalle zerlegt. Hierzu können sowohl Prismen-Monochromatoren als auch Gitter-Monochromatoren eingesetzt werden, wobei die Größe der Wellenzahlenintervalle gleichzeitig auch die instrumentelle Auflösung des Spektrometers bestimmt. Demhingegen wird in der FTIR-Spektroskopie gleichsam eine Art kodierte Spektrum aufgezeichnet, aus dem das eigentliche Spektrum durch anschließende FOURIER-Transformation errechnet wird. Bei oberflächlicher Betrachtung läßt sich daher die herkömmliche IR-Spektroskopie mit der herkömmlichen MW-Spektroskopie, die FTIR-Spektroskopie hingegen mit der FTMW-Spektroskopie vergleichen.

Trotz dieser formalen Analogie besteht jedoch in der Realisierung zwischen der FTIR-Spektroskopie und der FTMW-Spektroskopie ein entscheidender Unterschied: Wie in Kapitel 4 kurz dargelegt, wird in der FTMW-Spektroskopie das Abklingen von RABI-Oszillationen in der Zeitdomäne aufgezeichnet. Dieses Konzept läßt sich jedoch aufgrund einer um Größenordnungen zu geringen Leistung nicht auf die IR-Spektroskopie mit polychromatischen Strahlungsquellen übertragen. Stattdessen wird hier mittels eines MICHELSON-Interferometers ein *Interferogramm* in der Ortsdomäne aufgezeichnet. Anders als in der FTMW-Spektroskopie, in der mit einer Messung jeweils nur ein enger Bereich des Spektrums abgedeckt werden kann, kann in einem solchen Interferogramm ein vergleichsweise breiter Bereich des Spektrums verschlüsselt sein. Auf der anderen Seite bringt dieses Meßkonzept ein erheblich schlechteres Verhältnis von Signal zu Rauschen mit sich. In den beiden folgenden Abschnitten soll nun zunächst näher auf die Funktionsweise eines MICHELSON-Interferometers und die FOURIER-Transformation des Interferogramms eingegangen werden, und danach müssen noch einige Einschränkungen besprochen werden, die sich in der Praxis der FTIR-Spektroskopie ergeben. Als Grundlage hierfür wurden vor allem die Bücher von ZACHMANN [2] und von BRONSTEIN und SEMENDJAJEW [3] sowie die Dissertation von JABS [4] und einige dort angegebene Referenzen herangezogen.

¹Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Wikingstraße 13, 76189 Karlsruhe

5.1.1 Das Michelson-Interferometer

Das um 1882 von MICHELSON zunächst zur Widerlegung der Existenz eines *Lichtäthers* eingeführte und nach ihm benannte Interferometer setzt sich wie Abbildung 5.1 zu entnehmen aus einem Strahlenteiler, einem festen Spiegel und einem beweglichen Spiegel zusammen. Von einem parallelen Strahlenbündel, das von einer Strahlungsquelle unter einem Winkel von 45° auf den Strahlenteiler fällt, werden im Idealfall 50 % durchgelassen und 50 % unter einem Winkel von 90° reflektiert. Der reflektierte Anteil trifft nach einer konstanten Wegstrecke d_1 auf den festen Spiegel, der durchgelassene Anteil nach einer variablen Wegstrecke d_2 auf den beweglichen Spiegel. Beide Anteile werden nun zurück zum Strahlenteiler reflektiert, wobei im Idealfall wieder jeweils 50 % durchgelassen und 50 % unter einem Winkel von 90° reflektiert werden. Auf diese Weise fallen jeweils 50 % beider Teilbündel zurück auf die Strahlungsquelle und 50 % auf einen senkrecht zur Strahlungsquelle angeordneten Detektor.

Für den Gangunterschied δ der beiden auf den Detektor fallenden Strahlenbündel ergibt sich daraus unmittelbar:

$$\delta = 2d_2 - 2d_1, \quad (5.1)$$

und indem es bei einer gegebenen Wellenlänge λ im Fall von $\delta = n\lambda$ zur konstruktiven, im Fall von $\delta = \frac{(n+1)}{2}\lambda$ hingegen zur destruktiven Interferenz kommt, kann man für das als Funktion

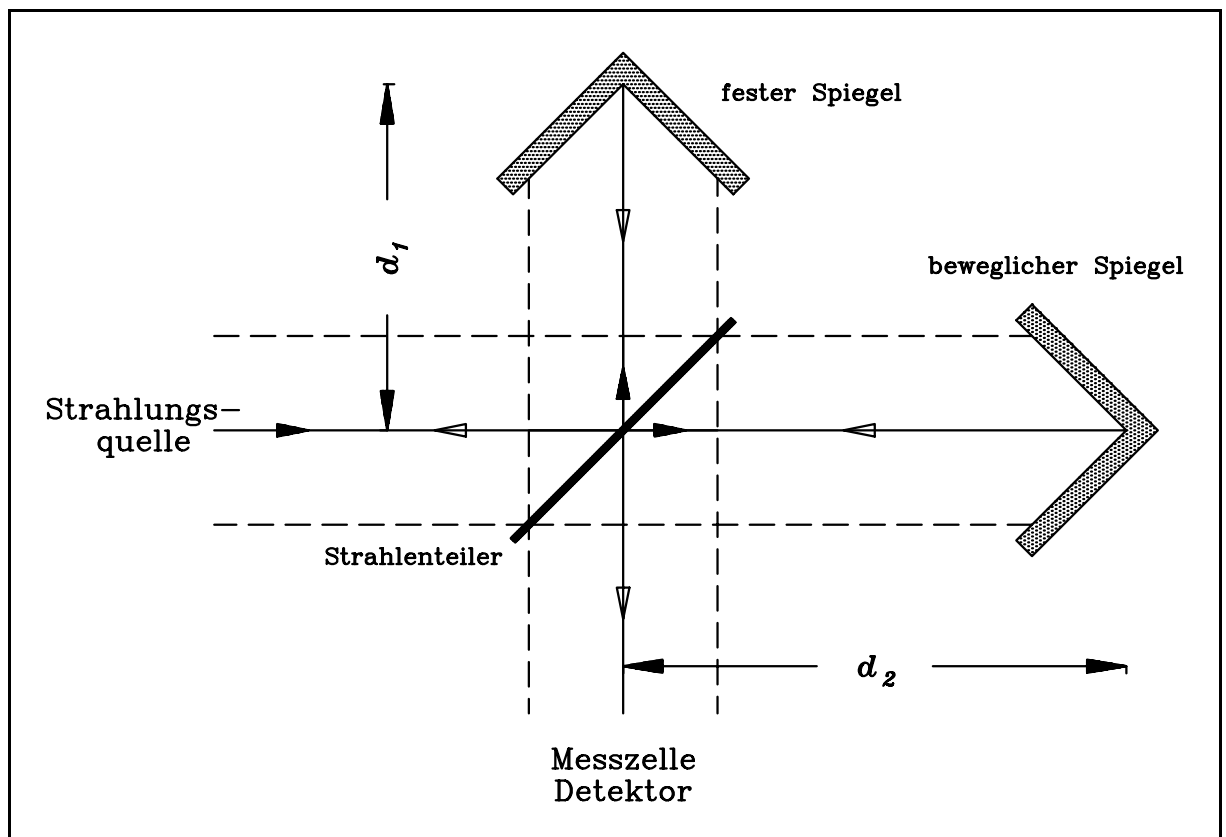


Abbildung 5.1 Schematische Darstellung eines MICHELSON-Interferometers mit Strahlenteiler, festem Spiegel und beweglichem Spiegel. Die durchgezogene Linie markiert den Zentralstrahl eines Strahlenbündels, die unterbrochenen Linien seine Extremstrahlen. Entnommen aus [5].

des Gangunterschieds detektierte Signal $I'(\delta)$ schreiben:

$$I'(\delta) = \int_{\lambda} B(\lambda) [1 + \cos(2\pi\delta/\lambda)] d\lambda. \quad (5.2)$$

Skaliert man von Wellenlängen λ auf Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ um, so erhält man daraus:

$$I'(\delta) = \int_{\tilde{\nu}} B(\tilde{\nu}) [1 + \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta)] d\tilde{\nu}. \quad (5.3)$$

In die Funktion $B(\tilde{\nu})$ gehen hierbei jeweils in Abhängigkeit von der Wellenzahl die Ausgangsleistung der Strahlungsquelle, die Effektivität des Strahlenteilers, die Reflektivität der Spiegel sowie die Empfindlichkeit des Detektors ein.

Für die nun kommenden Betrachtungen ist nur noch der modulierte Anteil des Signals $I'(\delta)$, das Interferogramm $I(\delta)$ von Interesse:

$$I(\delta) = \int_{\tilde{\nu}} B(\tilde{\nu}) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\tilde{\nu}. \quad (5.4)$$

Geht man bei einer polychromatischen Strahlungsquelle in grober Näherung davon aus, daß die Funktion $B(\tilde{\nu})$ in einem Intervall von $\tilde{\nu}_1$ bis $\tilde{\nu}_2$ einen konstanten Wert B und jenseits der Intervallgrenzen den Wert Null annimmt, so kann man durch Integration unmittelbar ableiten:

$$\begin{aligned} I(\delta) &= B \cdot \frac{1}{2\pi\delta} [\sin(2\pi\delta\tilde{\nu}_2) - \sin(2\pi\delta\tilde{\nu}_1)] \\ &= B \cdot [\text{sinc}(2\pi\delta\tilde{\nu}_2) \cdot \tilde{\nu}_2 - \text{sinc}(2\pi\delta\tilde{\nu}_1) \cdot \tilde{\nu}_1]. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Demnach hat ein Interferogramm im wesentlichen die Form einer sinc-Funktion, einer durch ihr Argument geteilten sinus-Funktion. Zur Illustration sei auf die Interferogramme in Abbildung 5.8 und 5.10 verwiesen. Wichtig ist in diesem Zusammenhang, daß sich bereits anhand des *Centerburst* um $\delta = 0$ die mittlere Intensität am Detektor feststellen läßt.

In einem üblichen FTIR-Spektrometer befindet sich nun zwischen MICHELSON-Interferometer und Detektor die Absorptionszelle. In die Funktion $B(\tilde{\nu})$ gehen dann zusätzlich die Absorptionen der zu untersuchenden Probe in der Absorptionszelle ein, weswegen $B(\tilde{\nu})$ im folgenden einfach als Spektrum bezeichnet werden soll. Im nächsten Abschnitt ist nunmehr zu zeigen, wie sich aus dem aufgezeichneten Interferogramm auf das Spektrum zurückschließen läßt.

5.1.2 Vom Interferogramm zum Spektrum

Nach einem 1807 von FOURIER aufgestellten Theorem läßt sich eine beliebige und insbesondere auch aperiodische Funktion f als Integral von sinus- und cosinus-Termen darstellen:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} [a(k) \sin(kx) + b(k) \cos(kx)] dk, \quad (5.6)$$

wobei die Funktion a gegeben ist durch:

$$a(k) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \sin(kx) dx \quad (5.7)$$

und die Funktion b entsprechend durch:

$$b(k) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cos(kx) dx. \quad (5.8)$$

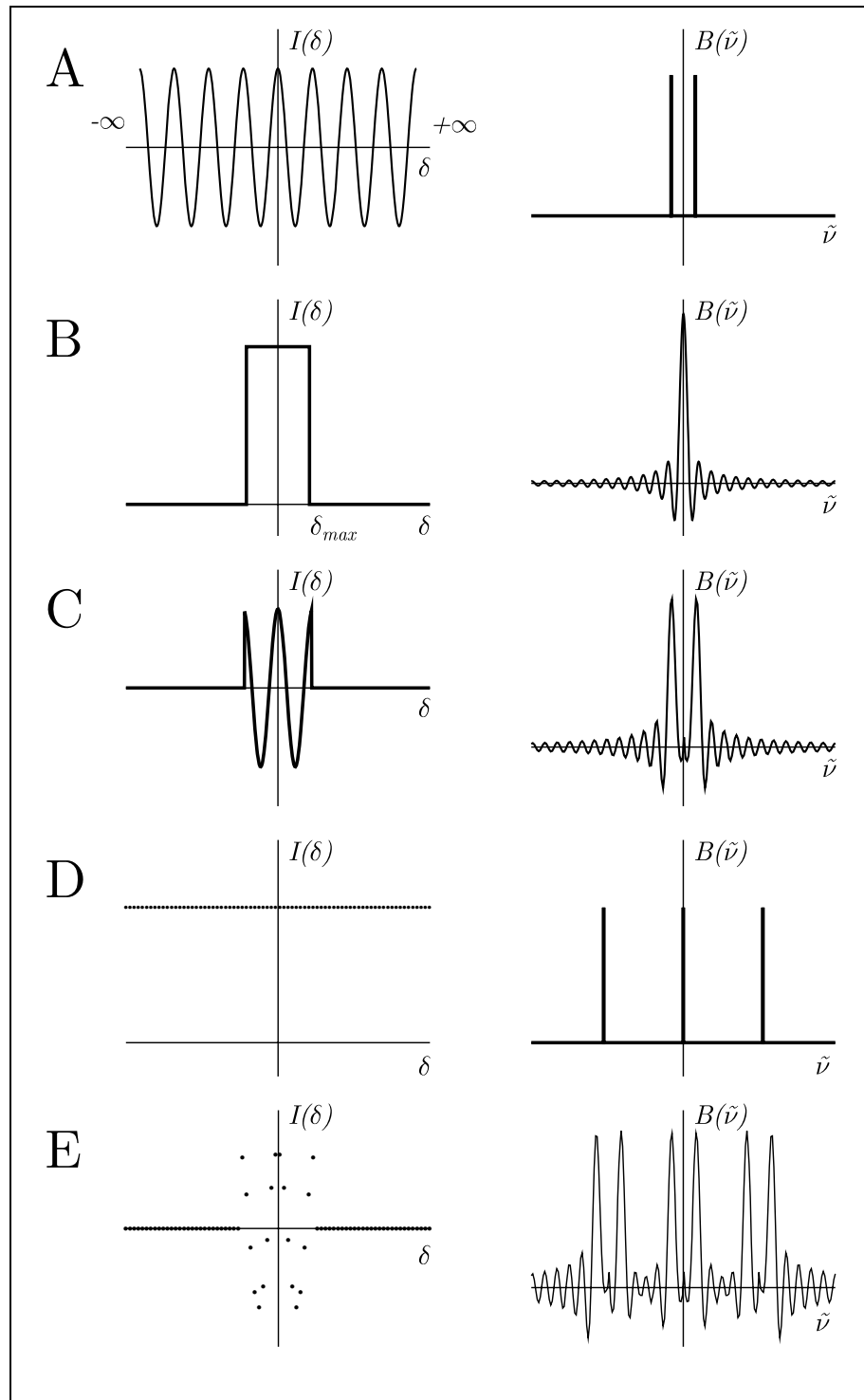


Abbildung 5.2 Illustration einiger für die FT-Spektroskopie wichtiger FOURIER-Paare. Auf der linken Seite ist jeweils das Interferogramm, auf der rechten Seite das zugehörige Spektrum abgebildet. Gezeigt sind Interferogramm und Spektrum einer monochromatischen Lichtquelle (A), die Boxcar-Funktion als Interferogramm (B) und ihre Auswirkung auf das Spektrum der monochromatischen Lichtquelle (C) sowie die SHAH-Funktion als Interferogramm (D) und deren Auswirkung auf das Spektrum der monochromatischen Lichtquelle (E). Entnommen aus [6].

Voraussetzung ist lediglich, daß die Funktion f den DIRICHLETSchen Bedingungen genügt, daß sie also beschränkt ist, nur an endlich vielen Stellen unstetig ist und stückweise monoton ist.

In komplexer Schreibweise kann man für Gleichung 5.6 auch formulieren:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} c(k) e^{ikx} dk, \quad (5.9)$$

wobei für die Funktion c jetzt gilt:

$$c(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-ikx} dx. \quad (5.10)$$

Das von FOURIER aufgestellte Theorem vermittelt offenkundig eine Transformation zwischen zwei abstrakten Räumen, die bereits mehrfach angesprochene FOURIER-Transformation, und entsprechend bezeichnet man die Funktion c auch als FOURIER-Transformierte der Funktion f und umgekehrt.

Das Faltungsintegral zweier Funktionen f_1 und f_2 ist schließlich definiert als:

$$f_1(x) * f_2(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(t) f_2(x-t) dt, \quad (5.11)$$

und es läßt sich zeigen, daß die FOURIER-Transformierte des Faltungsintegrals bis auf einen Faktor $\sqrt{2\pi}$ gleich dem Produkt der FOURIER-Transformierten der Funktionen f_1 und f_2 ist:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} [f_1(x) * f_2(x)] e^{ikx} dk = \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(x) e^{ikx} dk \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} f_2(x) e^{ikx} dk. \quad (5.12)$$

Eine Multiplikation in einem der beiden durch eine FOURIER-Transformation verknüpften Räume entspricht demnach einer Faltung im anderen Raum.

Nach dem eben Gesagten läßt sich aus Gleichung 5.4 unmittelbar für das Spektrum $B(\tilde{\nu})$ als FOURIER-Transformierte des Interferogramms $I(\delta)$ ableiten:

$$B(\tilde{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta, \quad (5.13)$$

und aus Symmetriegründen folgt weiter:

$$B(\tilde{\nu}) = 2 \int_0^{\infty} I(\delta) \cos(2\pi\tilde{\nu}\delta) d\delta. \quad (5.14)$$

Zur Aufnahme eines Spektrums ist es daher ausreichend, nur ein einseitiges Interferogramm aufzuzeichnen. Einige grundlegende Interferogramme und zugehörige Spektren sind in Abbildung 5.2 wiedergegeben. Auf diese FOURIER-Paare wird im folgenden Abschnitt noch mehrfach zurückzukommen sein.

5.1.3 Praktische Beschränkungen

Da sich in einem FTIR-Spektrometer nur endliche Spiegelwege von höchstens wenigen Metern realisieren lassen, wird das Interferogramm $I(\delta)$ bei einem maximalen Gangunterschied δ_{\max} (MOPD, von engl. *Maximum Optical Path Difference*) abgeschnitten. Mathematisch ist das äquivalent einer Multiplikation des Interferogramms mit einer nach

$$D(\delta) = \begin{cases} 1 & \text{für } |\delta| \leq \delta_{\max} \\ 0 & \text{für } |\delta| > \delta_{\max} \end{cases} \quad (5.15)$$

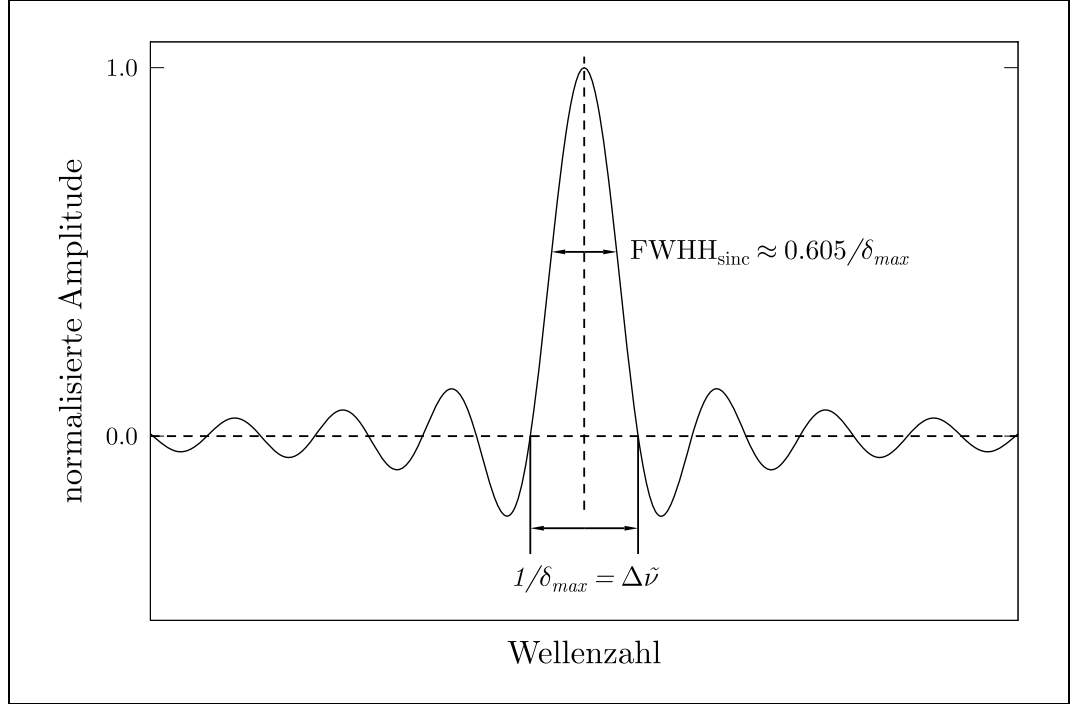


Abbildung 5.3 Die sinc-Funktion $\text{sinc}(2\pi\tilde{\nu}\delta_{\max})$ als instrumentelle Linienform eines FT-Spektrometers. Ihre Breite ist umgekehrt proportional zum maximalen Gangunterschied, womit dieser das Auflösungsvermögen des FT-Spektrometers bestimmt. Entnommen aus [6].

definierten Boxcar-Funktion, deren FOURIER-Transformierte $\mathcal{F}[D(\delta)]$ wie in Abbildung 5.2 illustriert eine mit einem Faktor $2\delta_{\max}$ multiplizierte sinc-Funktion ist:

$$\begin{aligned}\mathcal{F}[D(\delta)] &= \frac{1}{\pi\tilde{\nu}} \cdot \sin(2\pi\tilde{\nu}\delta_{\max}) \\ &= 2\delta_{\max} \cdot \text{sinc}(2\pi\tilde{\nu}\delta_{\max}) .\end{aligned}\tag{5.16}$$

Nach dem oben kurz behandelten Faltungstheorem entspricht die Multiplikation des Interferogramms mit einer Boxcar-Funktion der Form (5.15) damit der Faltung des Spektrums mit einer sinc-Funktion der Form (5.16), womit gleichzeitig auch die in Abbildung 5.3 gezeigte instrumentelle Linienform eines Absorptionsübergangs festgelegt ist. Die instrumentelle Linienbreite im Nulldurchgang beträgt damit $1/\delta_{\max}$, die instrumentelle Linienbreite in halber Höhe (FWHH, von engl. *Full Width at Half Height*) näherungsweise $0.605/\delta_{\max}$. Der erstgenannte Wert gibt nach dem RAYLEIGH-Kriterium gleichzeitig auch das Auflösungsvermögen $\Delta\tilde{\nu}$ eines FTIR-Spektrometers vor, und insbesondere verhält sich letzteres demnach antiproportional zum maximalen Gangunterschied. Hieraus folgt unmittelbar, daß die niedrigaufgelöste Information in der Nähe des *Centerburst* verschlüsselt ist, die hochaufgelöste Information hingegen im äußeren Bereich des Interferogramms.

Problematisch an dieser instrumentellen Linienform sind vor allem die nur langsam abklingenden Nebenmaxima, die einen nicht unbeträchtlichen Anteil der Intensität des Übergangs beinhalten und zudem intensitätsschwächere Übergänge überdecken oder weitere Übergänge vortäuschen können. Als Ausweg bietet sich die Apodisierung an, die nachträgliche Multiplikation des Interferogramms mit einer geeigneten Apodisierungsfunktion. Einige gebräuchliche Apodisierungsfunktionen und deren Auswirkung auf die instrumentelle Linienform sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Gemeinsamer Nachteil aller Apodisierungsfunktionen ist, daß die instrumentelle Linienbreite um bis zu 50 % zunimmt und somit die Auflösung merklich verschlechtert wird.

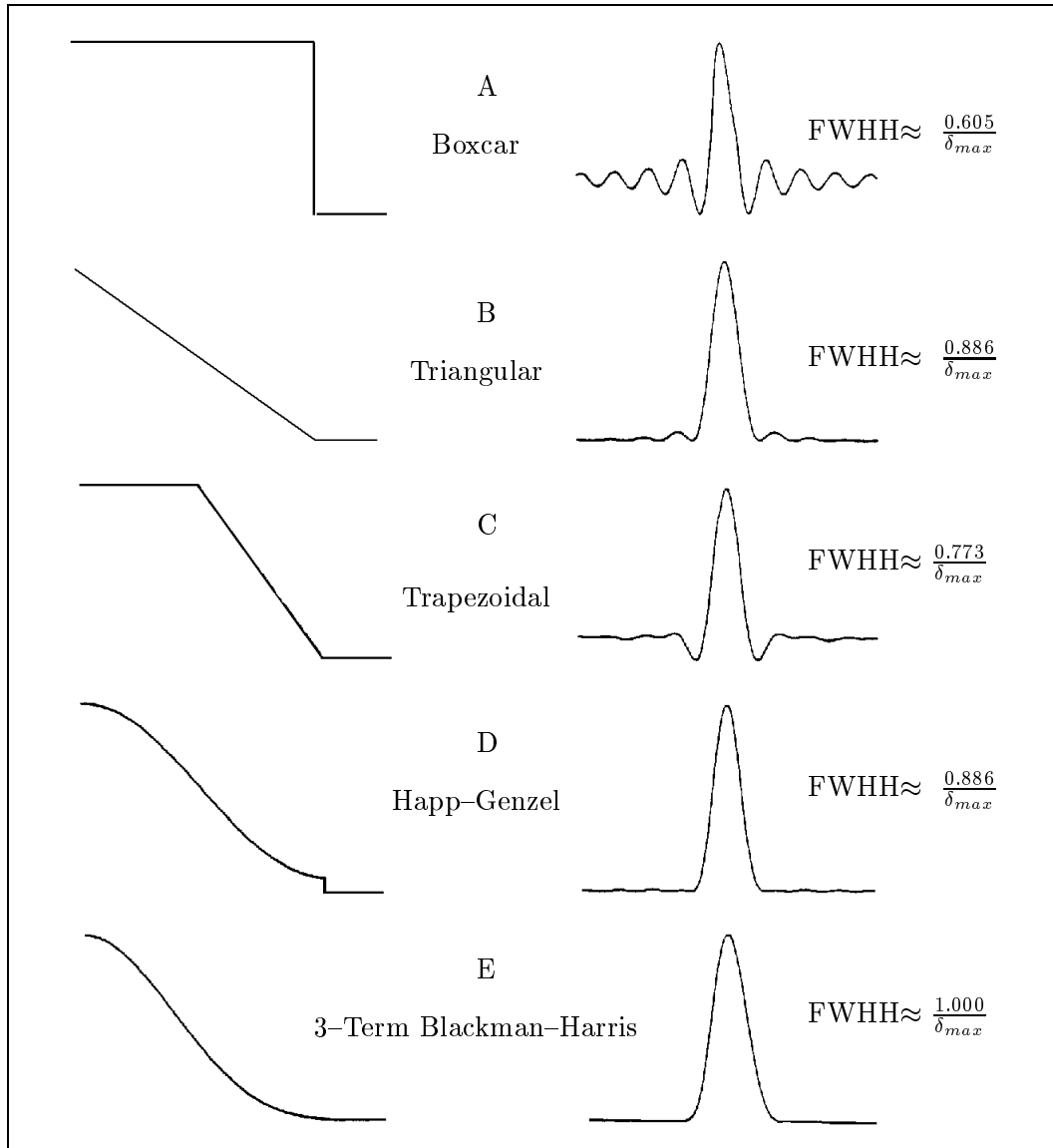


Abbildung 5.4 Einige gebräuchliche Apodisierungsfunktionen und die aus ihnen resultierende Linienform. Das Unterdrücken der Nebenmaxima führt in jedem Fall zu einer deutlich größeren Linienbreite. Entnommen aus [6].

Weiterhin ist zu beachten, daß im Interferometer kein tatsächlich paralleles Strahlenbündel vorliegt, sondern daß das Strahlenbündel bedingt durch die räumliche Ausdehnung der Strahlungsquelle einen kleinen Divergenzwinkel α aufweist. Wie Abbildung 5.5 zu entnehmen, resultiert daraus am Detektor für einen Extremstrahl am Rande des Strahlenbündels ein Gangunterschied δ' relativ zum Zentralstrahl, der in Abhängigkeit von der Auslenkung l des beweglichen Spiegels gegeben ist durch:

$$\delta' = \frac{2l}{\cos \alpha} - 2l = 2l \frac{1 - \cos \alpha}{\cos \alpha}. \quad (5.17)$$

Für hinreichend kleine Divergenzwinkel kann man daraus durch Entwicklung in eine TAYLOR-Reihe näherungsweise ableiten:

$$\delta' = 2l \frac{\alpha^2}{2} = l\alpha^2. \quad (5.18)$$

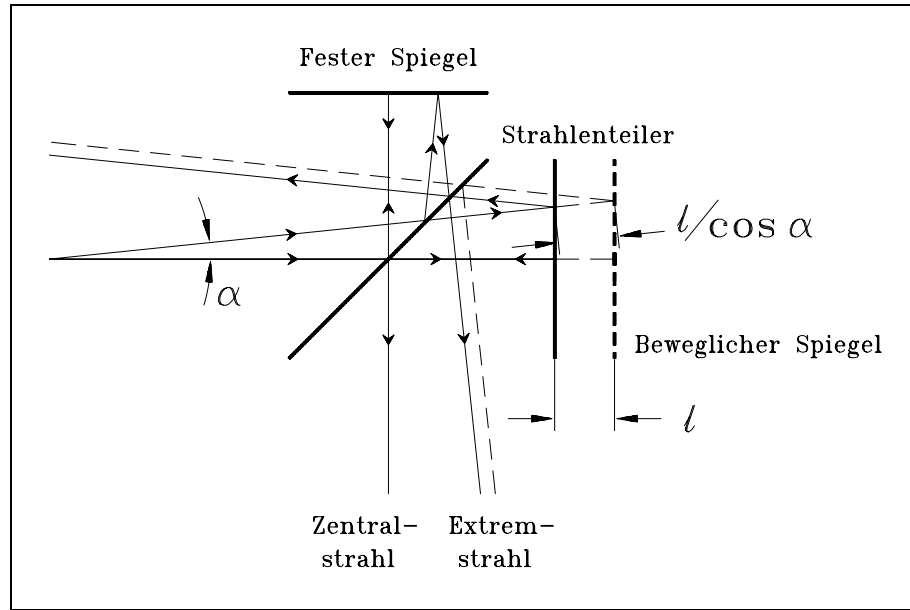


Abbildung 5.5 Illustration der Selbstapodisierung, die in einem FT-Spektrometer durch die Divergenz des Strahlenbündels hervorgerufen wird. Der Divergenzwinkel α führt bei einer Auslenkung des beweglichen Spiegels des Interferometers zu einem Gangunterschied zwischen Zentralstrahl und Extremstrahl am Detektor. Entnommen aus [6].

Für eine Wellenlänge λ kommt es nun am Detektor erstmals zur destruktiven Interferenz zwischen Extremstrahl und Zentralstrahl, wenn dieser Gangunterschied halb so groß wie die Wellenlänge wird, wenn also für die Auslenkung gilt:

$$l = \frac{1}{2\alpha^2} \lambda. \quad (5.19)$$

Mithin begrenzt der Divergenzwinkel die Auflösung bei kleinen Wellenlängen sprich großen Wellenzahlen. Diesem als Selbstapodisierung bezeichneten Effekt kann man durch eine hinreichend kleine Lochblende (Apertur) zwischen Strahlungsquelle und Interferometer entgegenwirken, gleichzeitig geht dadurch aber Intensität verloren und das Verhältnis von Signal zu Rauschen verschlechtert sich.

In einem rechnergesteuerten FTIR-Spektrometer muß das vom Detektor gelieferte kontinuierliche Interferogramm digitalisiert werden. Hierzu wird jeweils nach kleinen Intervallen konstanter Länge d ein Meßwert eingelesen, was mathematisch einer Multiplikation des kontinuierlichen Interferogramms mit der SHAH-Funktion entspricht, die zusammen mit ihrer FOURIER-Transformierten in Abbildung 5.2 dargestellt ist. Als Folge der Digitalisierung wiederholt sich das Spektrum mit einer Periode von $1/d$, weswegen das Abtastintervall nach dem NYQUIST-Theorem den größtmöglichen Wellenzahlenbereich begrenzt, der mit einem FTIR-Spektrometer untersucht werden kann. Zumeist wird das Abtastintervall über das Interferogramm eines monochromatischen Helium-Neon-Lasers bestimmt, der um 633.0 nm oder $15\,798 \text{ cm}^{-1}$ emittiert, womit Wellenzahlenbereiche bis maximal $7\,900 \text{ cm}^{-1}$ realisierbar sind.

Indem das kontinuierliche Interferogramm in insgesamt N diskrete Stützstellen $n \cdot d$ übergeht, muß auch das kontinuierliche Spektrum in ebenfalls N diskrete Stützstellen $k \cdot \tilde{\omega}$ übergehen, wobei für die Intervalle d im Interferogramm und $\tilde{\omega}$ im Spektrum gilt:

$$d \cdot \tilde{\omega} = N^{-1}. \quad (5.20)$$

Aus dem Integral in Gleichung (5.14) wird damit eine Summe der Form:

$$B(k\tilde{\omega}) = 2 \sum_{n=0}^{N-1} I(nd) \cos(2\pi kn/N) . \quad (5.21)$$

Vor der Durchführung einer solchen diskreten FOURIER-Transformation ist es jedoch häufig zweckmäßig, die Anzahl der Datenpunkte im Interferogramm durch das Anhängen von Nullwerten auf ein ganzzahliges Vielfaches zu vergrößern. Ziel dieser bereits im letzten Kapitel angesprochenen, als *Postzerofilling* bezeichneten Prozedur ist es, die Dichte der Datenpunkte im Spektrum zu vervielfachen und so dem in Abbildung 4.19 verdeutlichten Zaunlatteneffekt entgegenzuwirken. Der mit einer diskreten FOURIER-Transformation nach Gleichung (5.21) verbundene numerische Aufwand ist proportional zu N^2 , was sich jedoch durch einen zuletzt Mitte der sechziger Jahre von COOLEY und TUKEY vorgeschlagenen, in Wahrheit jedoch sehr viel älteren Algorithmus (FFT, von engl. *Fast Fourier Transform*) auf $N \log_2 N$ reduzieren läßt [7]. Trotzdem ist der numerische Aufwand in der Praxis immer noch so hoch, daß die FOURIER-Transform-Technik ungeachtet einer Reihe prinzipieller Vorteile erst ab den siebziger Jahren Einzug in die Infrarot-Spektroskopie gehalten hat, als hinreichend leistungsfähige Rechner zur Verfügung standen.

Unter den eben angesprochenen Vorteilen seien insbesondere drei hervorgehoben: Da gleichzeitig der gesamte zu untersuchende Wellenzahlenbereich gemessen wird und somit ein Monochromator entfällt, hat man eine erheblich höhere Ausgangsleistung und mithin eine höhere Empfindlichkeit (JAQUINOT-Vorteil). Gleichzeitig ergibt sich hieraus ein Zeitvorteil, der sich durch Mitteln ebenfalls in ein besseres Verhältnis von Signal zu Rauschen umsetzen läßt (FELGETT-Vorteil). Und weiterhin ist in Gestalt des integrierten Helium-Neon-Lasers eine interne Kalibration mit einer Genauigkeit von immerhin 0.01 cm^{-1} gegeben (CONNES-Vorteil).

Aus dem mit einem FTIR-Spektrometer aufgenommenen Probenspektrum läßt sich schließlich das Transmissionsspektrum errechnen, wenn man das Probenspektrum durch ein zuvor oder danach bei evakuierter Absorptionszelle mit niedriger Auflösung aufgenommenes Hintergrundspektrum dividiert. Das Rauschen im Hintergrundspektrum sollte auf jeden Fall deutlich kleiner sein als das Rauschen im Probenspektrum, um das Rauschen im Transmissionsspektrum nicht unnötig zu erhöhen.

5.2 Das Infrarot-Spektrometer Bruker IFS 120 HR

Das Bruker IFS 120 HR ist als hochauflösendes FT-Spektrometer nicht nur für das ferne, mittlere und nahe Infrarot, sondern auch für den sichtbaren Bereich bis hinein ins nahe Ultraviolett konzipiert [8]. Der größte realisierbare Gangunterschied im Interferometer liegt bei 5.42 m , woraus sich eine minimale instrumentelle Linienbreite in halber Höhe von $1.12 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ und nach dem RAYLEIGH-Kriterium eine maximale instrumentelle Auflösung von $1.84 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ergibt. Bruker gibt eine um 10 % bessere Auflösung von $1.67 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ an. Die Auflösung des Spektrometers liegt damit in etwa in der Größenordnung der durch Druck- und DOPPLER-Verbreiterung vorgegebenen Linienbreiten von Rotations-Vibrations-Übergängen kleiner Moleküle.

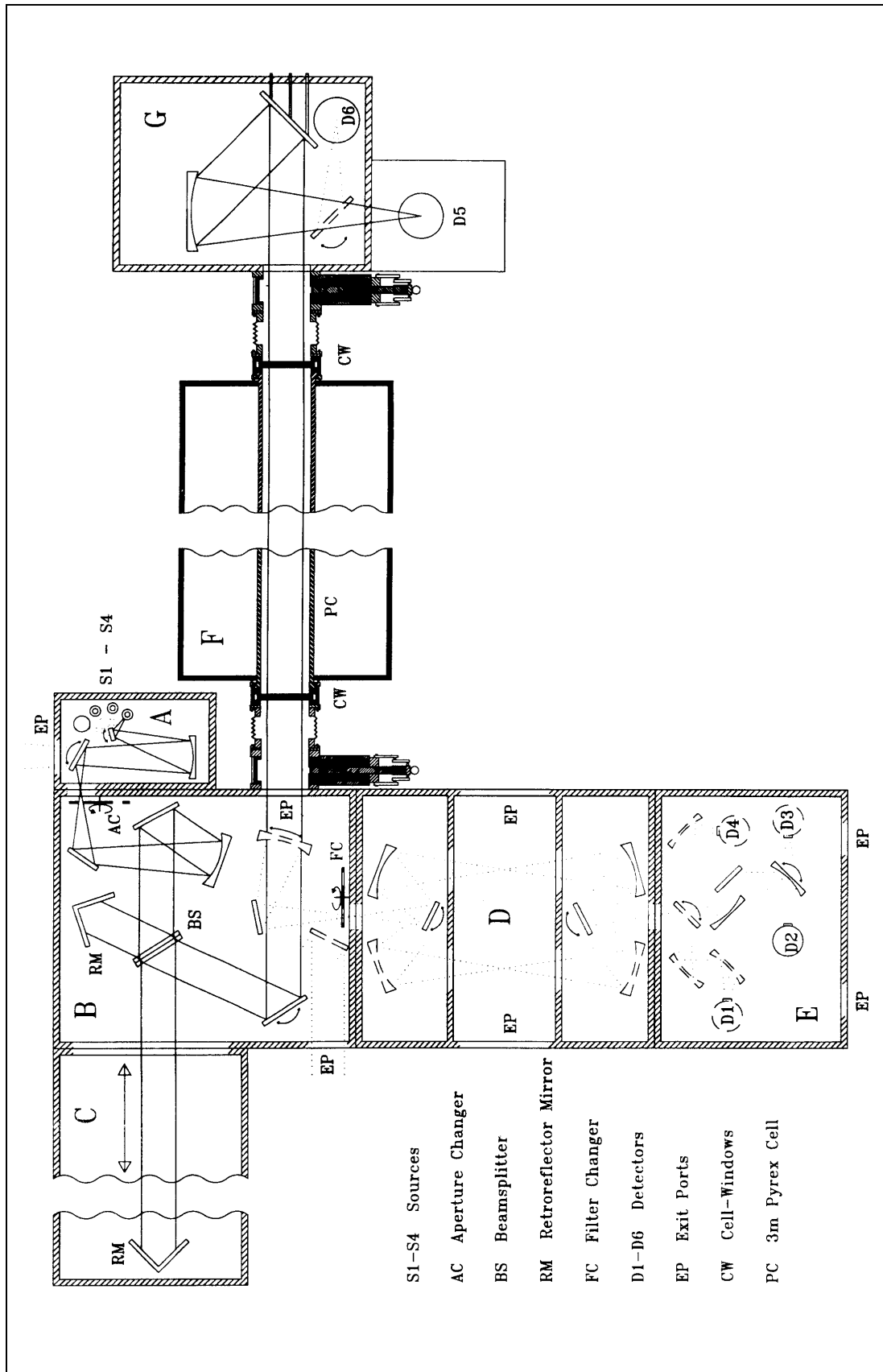


Abbildung 5.6 Skizze des FTIR-Spektrometers mit externer Absorptionszelle. Die durchgezogenen Linien markieren den tatsächlichen Strahlengang, die gepunkteten fakultative Strahlengänge. Entnommen aus [10].

5.2.1 Technische Beschreibung des Spektrometers

Wie Abbildung 5.6 zu entnehmen, ist das Spektrometer modular aus mehreren Kammern zusammengesetzt, die über eine Rotationspumpe bis auf einen Enddruck von etwa 10^{-2} mbar evakuiert werden können, um atmosphärische Absorptionen insbesondere durch Wasser und Kohlendioxid weitgehend zu unterdrücken. Die einzelnen Kammern sollen nun im folgenden kurz diskutiert werden.

In der Quellenkammer (A) sind die drei bereits zu Anfang dieses Kapitels erwähnten Standard-Strahlungsquellen, eine Hochdruck-Quecksilberlampe für das ferne Infrarot, ein Globar für das mittlere Infrarot und eine Wolfram-Glühlampe für das nahe Infrarot untergebracht (S1-S3). Zusätzlich kann die Quellenkammer noch eine Strahlungsquelle für den sichtbaren und den ultravioletten Bereich aufnehmen (S4). Weiterhin ist in dieser Kammer auch ein Eingang für Emissionsexperimente vorgesehen (EP). Die Auswahl der jeweiligen Strahlungsquelle erfolgt ferngesteuert über einen drehbaren Spiegel. Über zwei weitere Spiegel wird der von der Strahlungsquelle ausgehende Lichtstrahl schließlich auf eine Lochblende in einem ferngesteuerten Aperturwechsler fokussiert (AC), der am Eingang der Interferometerkammer montiert ist.

In der Interferometerkammer (B) wird der Lichtstrahl zunächst parallelisiert und trifft auf den an den jeweiligen Wellenzahlenbereich angepassten Strahlenteiler des MICHELSON-Interferometers, wo er teilweise zum festen Spiegel reflektiert und teilweise zum beweglichen Spiegel in der Scannerkammer durchgelassen wird. Die von beiden Spiegeln zurückreflektierten Lichtstrahlen treffen schließlich auf einen optischen Filter in einem ferngesteuerten Filterwechsler (FC), der den Übergang zur Probenkammer bildet. Zweck dieses optischen Filters ist es, den Wellenzahlenbereich auf den gewünschten Rahmen einzugrenzen und so das Rauschen im Spektrum zu vermindern. Ferner sind in der Interferometerkammer, die gleichzeitig auch den Helium-Neon-Laser beinhaltet, zwei Ausgänge für die Verwendung externer Zellen vorgesehen (EP).

Für den beweglichen Spiegel kann in der Scannerkammer (C) eine maximale Auslenkung von 2.71 m realisiert werden, woraus sich der oben genannte Gangunterschied von 5.42 m ergibt. Die Geschwindigkeit, mit der sich der Spiegel bewegt, kann zwischen 0.07 und 2.5 cm/s variiert werden.

Die Probenkammer (D) kann zwei interne Zellen mit einer Länge von maximal 30 cm aufnehmen, zwischen denen mittels zweier drehbarer Spiegel umgeschaltet werden kann. Den Abschluß der Probenkammer zur Seite hin bilden zwei Fenster aus Plexiglas, die sich auch wieder als Ausgänge für die Verwendung externer Zellen nutzen lassen (EP).

Die an die Probenkammer anschließende interne Detektorkammer (E) kann bis zu vier interne Detektoren aufnehmen (D1-D4), außerdem sind zwei Ausgänge für externe Detektoren vorhanden (EP). Zusätzlich wurde in Gießen für die Verwendung externer Zellen eine evakuierbare externe Detektorkammer (G) angefertigt, die einen internen Detektor aufnehmen (D6) oder mit einem externen Detektor benutzt werden kann (D5).

Als Detektor für das ferne Infrarot bis etwa 400 cm^{-1} steht ein mit flüssigem Helium gekühltes Si-Bolometer zur Verfügung, für den Bereich von 400 bis 2000 cm^{-1} ein ebenfalls mit Helium gekühlter Ge:Cu-Photoleiter. Bereits oberhalb von 1800 cm^{-1} kann auch ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter InSb-Photoleiter eingesetzt werden, der sich auch für das gesamte nahe Infrarot

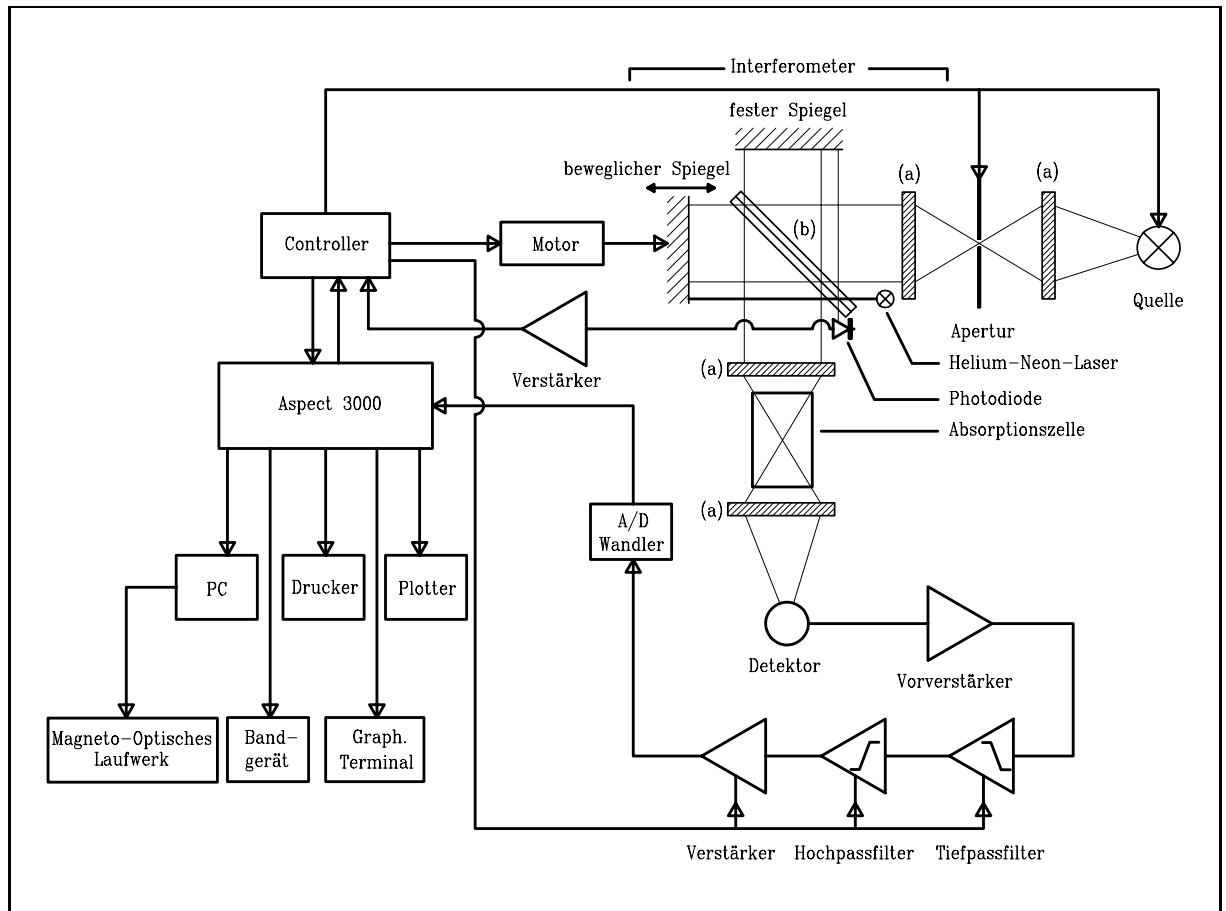


Abbildung 5.7 Blockschaltbild des FTIR-Spektrometers Bruker IFS 120 IR. Entnommen aus [5].

eignet. Als Alternative kann im mittleren Infrarot auch ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter HgCdTe-Photoleiter (MCT-Detektor) verwendet werden, der jedoch durch ein deutlich schlechteres Verhältnis von Signal zu Rauschen gekennzeichnet ist. All diese Detektoren können zusätzlich mit Filtern ausgestattet werden. Für den sichtbaren und den ultravioletten Bereich stehen eine Reihe von Dioden zur Verfügung, auf die an dieser Stelle jedoch nicht mehr näher eingegangen werden soll.

Das vom jeweiligen Detektor gelieferte Signal wird wie in Abbildung 5.7 gezeigt zunächst vorverstärkt und dann über einen Tief- und einen Hochpassfilter dem eigentlichen Verstärker zugeführt. Das so verstärkte Signal wird schließlich durch einen analog/digital-Wandler mit einer Auflösung von 16 bit und einer zusätzlichen Verstärkungsregelung von 3 bit digitalisiert und von dem angeschlossenen Rechner ausgelesen.

Ansteuerung des Spektrometers und Auslesen der Meßwerte erfolgen heute nicht mehr mit dem ursprünglich mitgelieferten Rechner Aspect 3000, sondern mit einem handelsüblichen *Personal Computer*, der mit einer von Bruker nachträglich entwickelten Aquisitionsplatine ausgerüstet ist. Mit dem zugehörigen Programm OPUS können über das reine Auslesen der Meßwerte hinaus auch Interferogramme gemittelt, ein *Postzerofilling* vorgenommen und die FOURIER-Transformation zwischen Interferogramm und Spektrum durchgeführt werden [9]. Neben einer Vielzahl weiterer Optionen lassen sich unter anderem auch Transmissionsspektren berechnen und Differenzspektren bilden.

Alle Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden mit einer temperierbaren, 3 m langen Absorptionszelle aus Glas durchgeführt, die von SCHERMAUL konzipiert und gebaut worden ist [10,5]. Die Zelle ist in einem Sandbad von insgesamt 12 Kupferröhren umgeben, durch die ein geeignetes Kühlmittel gepumpt werden kann, und sequentiell mit zusammen 16 unabhängigen Heizelementen ausgestattet. Jedem dieser Heizelemente ist zur Kontrolle der Temperatur ein Thermoelement zugeordnet. Die Thermoelemente werden von einem angeschlossenen Rechner ausgelesen, der je nach Differenz zwischen Ist- und Sollwert die Leistung der einzelnen Heizelemente regelt. Die Zelle kann mit einer Temperaturstabilität von $\pm 0.5^\circ\text{C}$ für den gesamten Temperaturbereich zwischen -150 und $+150^\circ\text{C}$ eingesetzt werden.

5.2.2 Wahl der Aufnahmebedingungen

Zur Aufnahme der rotationsaufgelösten Bandensysteme der Knickschwingungen ν_6 und ν_5 von OC_3S um 440 cm^{-1} und um 545 cm^{-1} mit dem Bruker IFS 120 HR wurde der Globar als Strahlungsquelle verwendet, wobei die Apertur auf 2 mm begrenzt werden mußte. Als Strahlenteiler diente ein $3.5\text{ }\mu\text{m}$ dicker Mylar-Film, der für den Wellenzahlenbereich von 100 bis 720 cm^{-1} spezifiziert ist. Als Detektor wurde der Ge:Cu-Photoleiter zusammen mit einem optischen Filter eingesetzt, der nur Strahlung unterhalb von 870 cm^{-1} passieren läßt. Fenstermaterial für die kühlbare Absorptionszelle war Cäsiumiodid. Gemessen wurde statisch bei einem Anfangsdruck von 0.60 mbar und einer Temperatur von -50°C , womit sich gemäß den im vorangegangenen Kapitel angestellten Betrachtungen aus Druck- und DOPPLER-Verbreiterung ein Wert von lediglich rund $1.0 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ für die Linienbreite der Rotations-Vibrations-Übergänge ergibt. Folglich wurde mit der größtmöglichen instrumentellen Auflösung von $1.84 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ entsprechend einer instrumentellen Linienbreite von $1.12 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ gearbeitet. Die Spiegelgeschwindigkeit betrug hierbei 1.266 cm/s , und insgesamt wurden 60 Einzelmessungen gemittelt. Eine Zusammenfassung aller wesentlichen instrumentellen Parameter findet sich in Tabelle 5.2.

Tabelle 5.2 Instrumentelle Parameter zur Aufnahme der Infrarot-Spektren von OC_3S und NCCNO .

	OC_3S	NCCNO
Strahlungsquelle	Globar	Quecksilberlampe
Apertur	2 mm	4 mm
Meßbereich	0 - 878 cm^{-1}	0 - 405 cm^{-1}
Strahlenteiler	$3.5\text{ }\mu\text{m}$ Mylar, 100 - 720 cm^{-1}	$23\text{ }\mu\text{m}$ Mylar, 30 - 100 cm^{-1}
Detektor	Ge:Cu-Photoleiter	Si-Bolometer
opt. Filter	#46, $\leq 870\text{ cm}^{-1}$	#25, $\leq 350\text{ cm}^{-1}$
Fenster	CsI	PET
MOPD	5.42 m	5.42 m
Einzelmessungen	60	111

Das rotationsaufgelöste Bandensystem der niedrigliegenden Knickschwingung ν_7 von NCCNO im fernen Infrarot um 90 cm^{-1} wurde mit der Hochdruck-Quecksilberlampe als Strahlungsquelle und einem $23\text{ }\mu\text{m}$ dicken Mylar-Film als Strahlenteiler, der für den Wellenzahlenbereich von 30

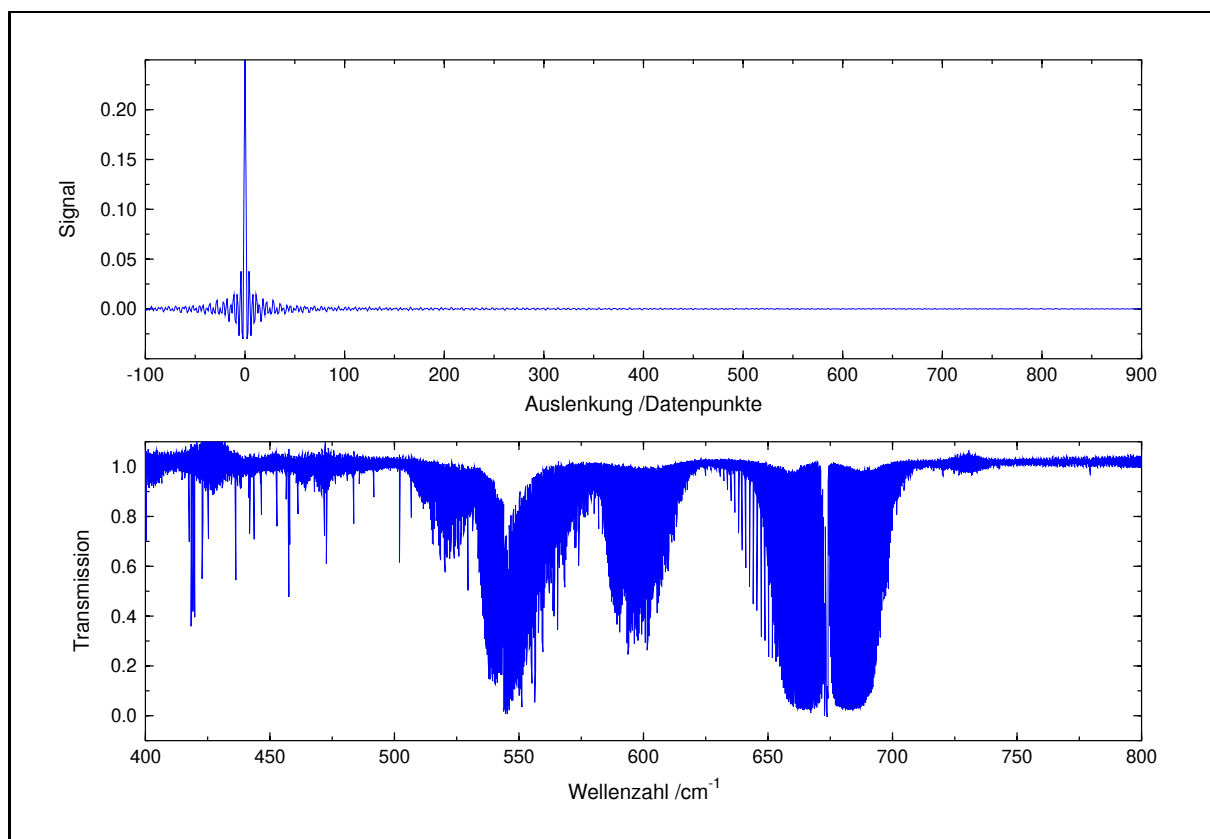


Abbildung 5.8 Transmissionsspektrum von OC_3S zwischen 400 und 800 cm^{-1} . Zusätzlich ist ein kleiner Ausschnitt aus dem durch inverse FOURIER-Transformation berechneten Interferogramm gezeigt.

bis 100 cm^{-1} spezifiziert ist, aufgenommen. Die Apertur konnte hierbei bis auf 4 mm geöffnet werden. Als Detektor wurde das Si-Bolometer eingesetzt, wobei Strahlung oberhalb von 350 cm^{-1} durch einen eingebauten Filter abgeblockt wurde. Für die kühlbare Absorptionszelle wurden Fenster aus Polyethylen verwendet. Diesmal mußte im Fluß gearbeitet werden, wobei der Druck um 0.33 mbar und die Temperatur um 26°C lag. Mithin ergibt sich aus Druck- und DOPPLER-Verbreiterung für die Linienbreite der Rotations-Vibrations-Übergänge ein noch deutlich geringerer Wert von nur noch rund 0.3 cm^{-1} , so daß auch hier mit der größtmöglichen instrumentellen Auflösung gemessen wurde. Bei einer Spiegelgeschwindigkeit von wiederum 1.266 cm/s wurden diesmal 111 Einzelmessungen durchgeführt. Auch hier kann eine Zusammenfassung Tabelle 5.2 entnommen werden.

5.2.3 Aufarbeitung der Spektren

Aus dem für OC_3S erhaltenen Interferogramm wurde zunächst durch FOURIER-Transformation das Spektrum gebildet. Anschließend wurde dieses Spektrum durch ein zuvor aufgenommenes Hintergrundspektrum dividiert und so das in Abbildung 5.8 gezeigte Transmissionsspektrum berechnet, das auf der beigefügten *Compact Disc* als OPUS-Datei im Verzeichnis OCCCS.c02 unter dem Namen TOCCCSAS.1 abgespeichert ist. Um 595 cm^{-1} erkennt man das Bandensystem der niedrigstliegenden Streckschwingung ν_4 , um 545 cm^{-1} das im Bereich des *Q*-Zweigs nicht mehr ganz aufgelöste Bandensystem der höchstliegenden Knickschwingung ν_5 . Demhingegen ergibt sich kein Hinweis auf das Bandensystem der Knickschwingung ν_6 um 440 cm^{-1} , das offenbar noch intensitätsschwächer ist als zunächst angenommen. Das intensitätsstarke Bandensystem

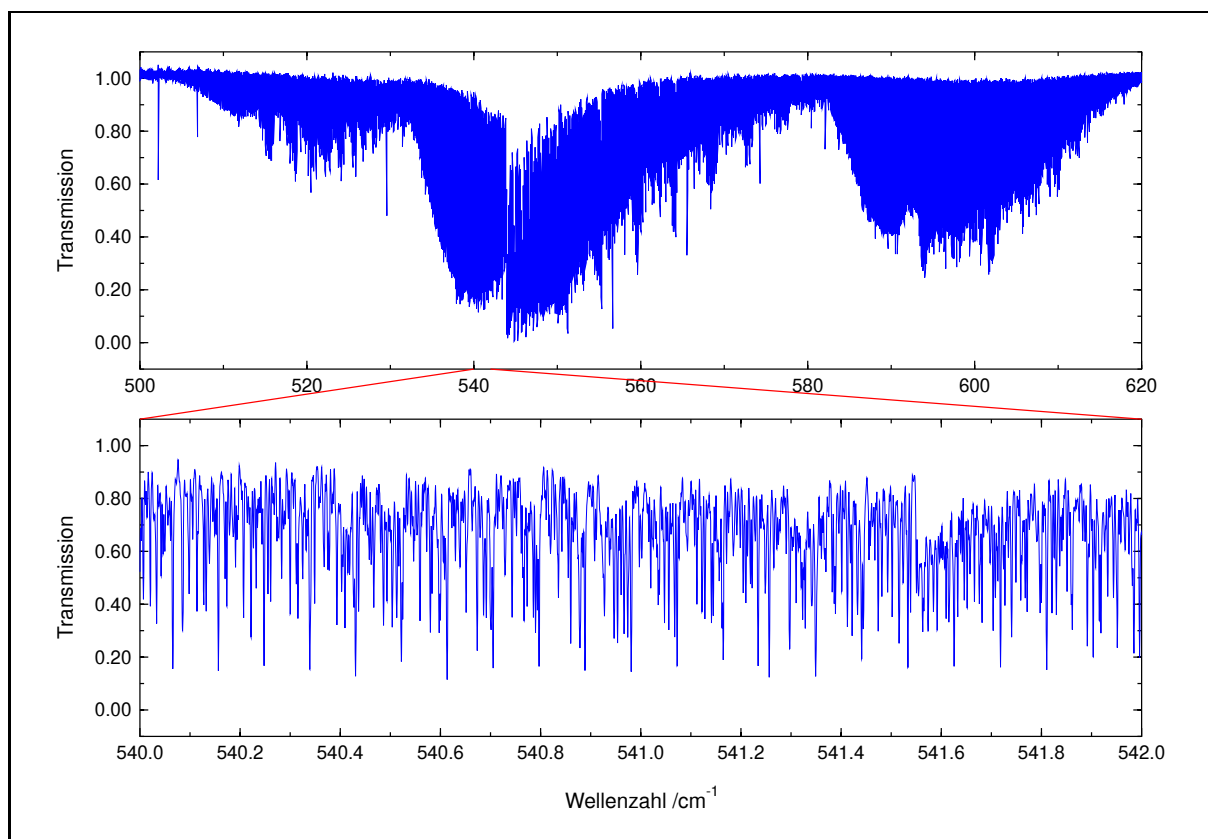


Abbildung 5.9 Transmissionsspektrum von OC_3S um 560 cm^{-1} .

um 675 cm^{-1} ist der Knickschwingung ν_2 von atmosphärischem Kohlendioxid zuzuordnen.

Anschließend wurde das Interferogramm durch *Postzerofilling* verdoppelt, erneut durch FOURIER-Transformation das Spektrum gebildet und abermals ein Transmissionsspektrum berechnet. Der wesentliche Bereich dieses Spektrums, der unter dem Namen ZOCCSA1.1 abgespeichert ist, ist in Abbildung 5.9 gezeigt. Weiterhin ist dort auch ein vergrößerter Ausschnitt aus dem Bereich des *P*-Zweigs des ν_5 -Bandensystems abgebildet. In halber Höhe beträgt die Linienbreite eines Rotations-Vibrations-Übergangs etwa $2.1 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ und ist damit rund doppelt so groß wie eingangs abgeschätzt. Da hierbei jedoch pauschal von einem Druckverbreiterungskoeffizienten von $0.3 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}/\text{mbar}$ ausgegangen werden mußte, der gerade in Anbetracht der tiefen Temperatur deutlich zu niedrig sein kann, ist diese Abweichung nicht weiter überraschend. Mithin konnte von einer nachträglichen Apodisierung abgesehen werden. Mit dem Standard-*Peakfinder* von OPUS wurde dann eine Linienliste mit den Übergangswellenzahlen aller erkannten Rotations-Vibrations-Übergänge erstellt. Abschließend wurde diese linear anhand eines nachträglich aufgenommenen Spektrums des ν_2 -Bandensystems von Carbonylsulfid um 520 cm^{-1} kalibriert und als ZOCCSA1.PLI abgespeichert. Insgesamt wurden über 18 000 Linienpositionen erhalten, was einem mittleren Abstand von $7 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ zwischen zwei Linien gleichkommt. Die Unsicherheit einer solchen Linienposition kann mit $0.5 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ angegeben werden.

In gleicher Weise wurde auch das für NCCNO erhaltene Interferogramm durch FOURIER-Transformation in ein Spektrum überführt und aus diesem durch Division durch ein zuvor aufgenommenes Hintergrundspektrum das in Abbildung 5.10 wiedergegebene Transmissionsspektrum berechnet, das sich auf der beigegeführten *Compact Disc* wieder als OPUS-Datei unter dem Namen

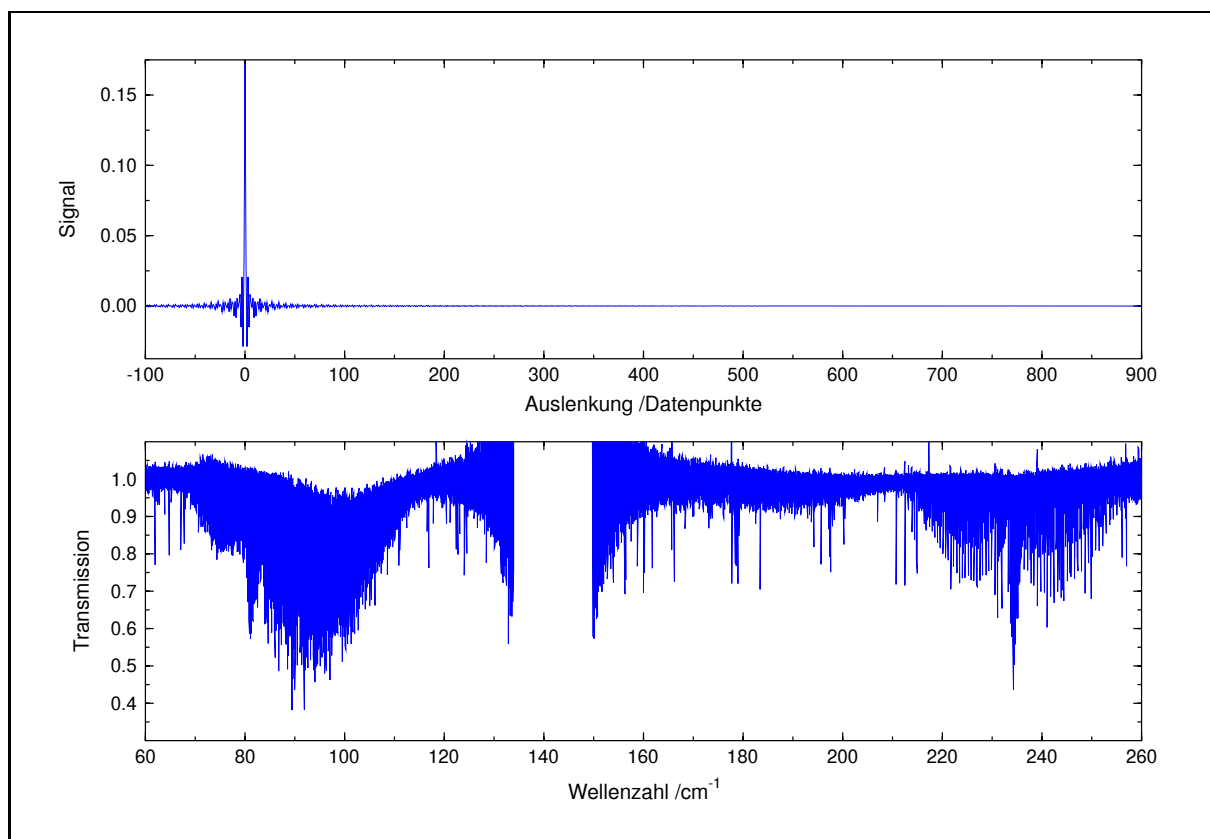


Abbildung 5.10 Transmissionsspektrum von NCCNO zwischen 60 und 260 cm^{-1} . Auch hier ist wieder zusätzlich ein kleiner Ausschnitt aus dem durch inverse FOURIER-Transformation berechneten Interferogramm gezeigt.

TNCFUES.1 im Verzeichnis NCCNO.c04 befindet. Neben dem Bandensystem der niedrigliegenden Knickschwingung ν_7 von NCCNO um 90 cm^{-1} ist um 235 cm^{-1} auch das Bandensystem der Knickschwingung ν_5 von NCCN zu erkennen. Um 145 cm^{-1} absorbiert der Strahlenteiler fast vollständig und das Rauschen im Transmissionsspektrum wird nahezu beliebig groß, weswegen dieser Bereich aus dem Spektrum herausgeschnitten wurde.

Das Interferogramm wurde nun mit einem *Postzerofilling*-Faktor von acht erweitert, wiederum durch FOURIER-Transformation das Spektrum gebildet und schließlich das unter dem Namen ZTNCFUES.1 abgespeicherte Transmissionsspektrum berechnet. Da sich im Rauschen noch eine periodische, durch Schwingungen des Strahlenteilers hervorgerufene Komponente befand, wurde der entsprechende Bereich im ursprünglichen Interferogramm gelöscht und so letztlich die als TNCFUEX.1 und ZTNCFUEX.1 abgespeicherten Transmissionsspektren erhalten. Der wesentliche Bereich des letztgenannten Spektrums sowie ein vergrößerter Ausschnitt aus diesem Bereich sind in Abbildung 5.11 gezeigt. Die Linienbreite eines Rotations-Vibrations-Übergangs in halber Höhe beträgt rund $1.2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, was im Rahmen der Fehlerbreite wie zu erwarten der instrumentellen Linienbreite von $1.12 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ entspricht. Dennoch wurde auch hier von einer nachträglichen Apodisierung abgesehen, da die Nebenmaxima auch der intensitätsstärksten Übergänge bereits innerhalb des Rauschens liegen, wohingegen eine Vergrößerung der Linienbreite in Anbetracht des dichten Spektrums mit vielen nahe beieinander liegenden Linien wenig wünschenswert erschien. Auch hier wurde wieder mit dem Standard-*Peakfinder* von OPUS eine Linienliste erstellt, wobei diesmal atmosphärisches Wasser zur Kalibration verwendet wurde. Die resultierende Linienliste mit insgesamt knapp 12 000 Linienpositionen ist auf der beigefügten

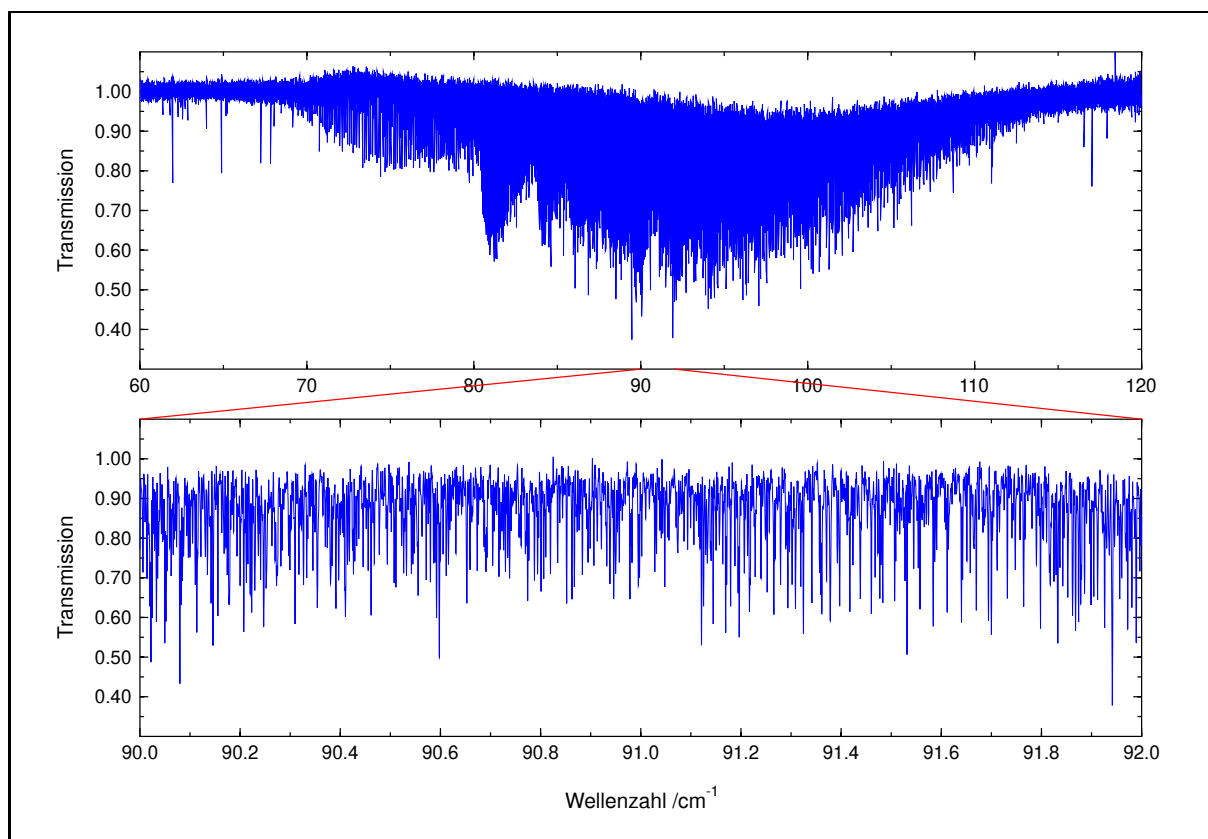


Abbildung 5.11 Transmissionsspektrum von NCCNO um 90 cm^{-1} .

Compact Disc unter dem Namen TNCFUEX.PL1 abgespeichert. Die Genauigkeit einer Linienposition wurde hier wegen der geringeren Linienbreite etwas optimistischer mit $0.2 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ angesetzt, wobei der mittlere Abstand zwischen zwei Linien bei $8 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$ liegt.

5.3 Literaturverzeichnis

- [1] B. P. WINNEWISSER, **Radiation Detectors, Infrared**, pp. 459–472 in **Encyclopedia of Applied Physics, Vol. 15**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1996).
- [2] H. G. ZACHMANN, **Mathematik für Chemiker, 4. Auflage**, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1990).
- [3] I. N. BRONSTEIN UND K. A. SEMENDJAJEW, **Taschenbuch der Mathematik, 25. Auflage**, B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1991).
- [4] W. JABS, **Hochauflösende Gasphasen-Spektroskopie an instabilen Molekülen: Zur Struktur und internen Dynamik des Carbodiimids, HNCNH, und Spektren des Cyanamids, H₂NCN**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1998).
- [5] R. SCHERMAUL, **Hochauflösende Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie an Knallsäure und H₂O₂**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1996).
- [6] J. W. G. SEIBERT, **Computerunterstützte hochauflösende Spektroskopie instabiler Moleküle: Beiträge zu Struktur und Dynamik von C¹⁵NC¹⁵N und zur Bestimmung von N₂O₅ in der Atmosphäre**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1995).
- [7] W. H. PRESS, S. A. TEUKOLSKY, W. T. VETTERLING, AND B. P. FLANNERY, **Nume-**

- rical Recipes in C - The Art of Scientific Computing, 2nd edition**, Cambridge University Press, Cambridge (1992).
- [8] **IFS 120 HR User's Manual**, Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Karlsruhe (1989).
 - [9] **OPUS/IR Reference Manual**, Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Karlsruhe (1995).
 - [10] R. SCHERMAUL, J. W. G. SEIBERT, G. CH. MELLAU, AND M. WINNEWISSER, **Variable-Temperature 3-m Absorption Cell developed for Spectroscopic Measurements of Gases**, *Appl. Optics* **35**, 2884–2890 (1996).

Kapitel 6

DAS α -TYP-ROTATIONSSPEKTRUM VON BROMFULMINAT

Wie bereits in Kapitel 1 angesprochen, gehen die hier vorgestellten Untersuchungen des α -Typ-Rotationsspektrums von Bromfulminat BrCNO im Millimeterwellen-Bereich ursprünglich auf ein Projekt von Woody Gillies zurück, das dieser dem DAAD für seinen Gastaufenthalt am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität von Januar bis Juni 1997 vorgeschlagen hatte. Bei der Konzeption des Experiments, der Synthese des Pyrolysevorläufers und der Durchführung der ersten Messungen ergab sich eine sehr enge Kooperation zwischen Woody und Jennifer Gillies und dem Autor der vorliegenden Dissertation, welche sich dann auch auf erste Ansätze zur Interpretation und Analyse des Spektrums ausdehnte. Da die ersten Ergebnisse dieser Arbeit eine ganz außergewöhnliche innere Dynamik des Moleküls in Form einer hochgradig quasilinearen BrCN-Knickschwingung nahelegten [1], wurden auch nach der Abreise von Woody und Jennifer Gillies Ende Juni 1997 eine Reihe weiterer Untersuchungen durch den Autor vorgenommen, was sowohl zusätzliche Experimente als auch eine weitergehende Analyse der erhaltenen Daten einschloß.

Im folgenden sollen nun zuerst noch einmal detailliert die bisherigen spektroskopischen Arbeiten dargestellt werden. Anschließend werden die Präparation des als Pyrolysevorläufer verwendeten Dibromformoxims Br₂CNOH und die Aufzeichnung des Spektrums beschrieben, und schließlich soll auf die qualitative Interpretation und die quantitative Analyse des Spektrums eingegangen werden.

Vorab erscheinen jedoch noch einige Bemerkungen zur verwendeten Nomenklatur angebracht: Insofern nicht ausdrücklich anders angegeben, wird bei der Interpretation und der Analyse des Spektrums im wesentlichen die Terminologie eines linearen Moleküls verwendet. Als einzige Abweichung soll jedoch nicht einfach von einem Rotationsübergang, sondern immer von einem α -Typ-Rotationsübergang gesprochen werden, um jegliche Verwechslung auszuschließen. Mit dem Begriff *Niveau* ist jeweils ein definierter Eigenzustand der Kernbewegung gemeint, der in allen Quantenzahlen und in der Parität der Wellenfunktion festgelegt ist. Stimmen die Paritäten der Wellenfunktionen und die Rotationsquantenzahlen zweier Niveaus überein, so können diese in notwendiger oder zufälliger *Resonanz* zueinander stehen. Der Begriff *Subzustand* bezeichnet eine Menge von Niveaus, die sich lediglich in der Rotationsquantenzahl unterscheiden; jedem Subzustand entspricht damit eine *Serie* von α -Typ-Rotationsübergängen. Eine Menge von Subzuständen gleicher Vibrationsquantenzahlen wird schließlich als *Vibrationszustand* oder kurz als *Zustand* angesprochen. Die Kennzeichnung der Subzustände etwa des Zustands $\nu_4 + 2\nu_5$ erfolgt mit $k = l_4 + l_5$ in der Form $(\nu_4^{l_4} + 2\nu_5^{l_5})^{k|e/f}$, wobei e oder f die Parität nach BROWN *et al.* [2]

angibt. Ferner werden Reihenentwicklungskonstanten, die sich nach Gleichung (1.11) für jeden individuellen Subzustand anpassen lassen, als *spektroskopische Konstanten* bezeichnet, wohingegen Konstanten aus effektiven Hamilton-Operatoren als *effektive Konstanten* angesprochen werden, mitunter auch einfach kurz als *Konstanten*.

6.1 Ausgangslage und bisherige Arbeiten

Um die in diesem Kapitel vorgestellten Untersuchungen etwas besser in den Kontext der vorangegangenen Arbeiten einordnen zu können, ist es sicher hilfreich, zunächst noch etwas genauer auf die bisherigen spektroskopischen Untersuchungen und die daraus gewonnenen Erkenntnisse einzugehen. Neben erfolgreichen Versuchen zur Aufnahme niedrigaufgelöster Spektren sollen in diesem Zusammenhang insbesondere auch erste, weniger erfolgreiche Versuche zur Aufnahme hochaufgelöster Spektren berücksichtigt werden.

6.1.1 Niedrigauflösende Spektroskopie am Bromfulminat

In den ersten niedrigaufgelösten Infrarot-Spektren von Bromfulminat BrCNO, Chlorfulminat ClCNO und Cyanofulminat NCCNO, die 1986 von MAIER und TELES in einer Argon-Matrix bei 10 K aufgenommen wurden, konnten im wesentlichen nur die beiden intensivsten Fundamentallübergänge, die Fundamentallübergänge der symmetrischen CNO-Streckschwingung $\nu(\text{CNO})_s$ und der antisymmetrischen CNO-Streckschwingung $\nu(\text{CNO})_{as}$ beobachtet werden [3, 4]. Die erhaltenen Übergangswellenzahlen sind in Tabelle 6.1 zusammengefaßt, wobei die antisym-

Tabelle 6.1 Fundamentallübergänge der CNO-Streckschwingungen einiger kovalenter Fulminate XCNO. Entnommen aus [3].

Zuordnung	ClCNO	BrCNO	NCCNO
$\nu(\text{CNO})_s$	1326.3 cm ⁻¹	1305.6 cm ⁻¹	1445 cm ⁻¹
$\nu(\text{CNO})_{as}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2261.7 \text{ cm}^{-1} * \\ 2281.4 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2252.5 \text{ cm}^{-1} \\ 2271.3 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right.$	2356 cm ⁻¹
$\nu(\text{NC})$			2192 cm ⁻¹

* Aufgespalten durch Matrixeffekte.

metrische CNO-Streckschwingung beider Halogenfulminate offenbar durch Matrixeffekte merklich aufgespalten ist.

In der Gasphase wurde das niedrigaufgelöste Infrarot-Spektrum von BrCNO erstmals 1994 von PASINSZKI und WESTWOOD untersucht, wobei jedoch wieder nur die bereits aus der Arbeit von MAIER und TELES bekannten Bandensysteme der symmetrischen und der antisymmetrischen CNO-Streckschwingung identifiziert werden konnten [5]. Bemerkenswert ist immerhin, daß sich die von PASINSZKI und WESTWOOD angegebenen Übergangswellenzahlen mit 2211 cm⁻¹ für die antisymmetrische CNO-Streckschwingung und 1321 cm⁻¹ für die symmetrische CNO-Streckschwingung doch recht deutlich von den in der Matrix beobachteten unterscheiden. Zeigte das Bandensystem der antisymmetrischen CNO-Streckschwingung eine sehr komplexe Struktur, so konnte im Bandensystem der symmetrischen CNO-Streckschwingung deutlich ein *P*-Zweig-Bereich mit einem Maximum bei 1316 cm⁻¹ und ein *R*-Zweig-Bereich mit einem Maximum

bei 1326 cm^{-1} unterschieden werden. Letzteres wurde von den Autoren als ein Indiz für eine im wesentlichen lineare Struktur gewertet, und entsprechend wurde die komplexe Struktur des Bandensystems der antisymmetrischen CNO-Streckschwingung einer Reihe von heißen Banden durch thermische Anregung der BrCN-Knickschwingung zugeschrieben, die hier anders als im Fall der symmetrischen CNO-Streckschwingung merklich gegeneinander verschoben sind. Auch das gleichzeitig aufgenommene Photoelektronen-Spektrum deutete auf eine im wesentlichen lineare Struktur hin, da keine Aufspaltung der im linearen Molekül zweifach entarteten π -Orbitale beobachtet werden konnte [5].

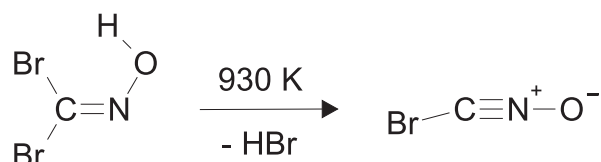
Weiterhin wurden von PASINSZKI und WESTWOOD auch eine Reihe von *ab initio*-Berechnungen zur Gleichgewichtsgeometrie von BrCNO mit dem POPLESchen Basissatz 6-31G(d) durchgeführt [5]. Hierbei wurde auf HF-Niveau, auf MP3-Niveau und auf MP4SDQ-Niveau jeweils eine lineare Gleichgewichtsgeometrie erhalten, wohingegen auf MP4SDTQ-Niveau eine doch recht deutliche Barriere zur Linearität von 759 cm^{-1} berechnet wurde, was auf einen erheblich Einfluß der hier erstmals berücksichtigten Dreifach-Substitutionen hindeutet. Auf QCISD(T)-Niveau und auf CCSD(T)-Niveau erniedrigte sich die Barriere durch zusätzliche Kopplungsterme wieder auf 190 cm^{-1} bzw. auf 150 cm^{-1} . Für den BrCN-Winkel wurde auf beiden Niveaus ein Wert um 147° gefunden. Diese Ergebnisse sind jedoch insofern nur bedingt aussagekräftig, als nur ein vergleichsweise kleiner Basissatz verwendet wurde und die Rumpfelektronen in den post-HF-Berechnungen unberücksichtigt bleiben mußten (*frozen core*).

6.1.2 Hochauflösende Spektroskopie am Bromfulminat

Um abschließend zu klären, ob es sich beim BrCNO um ein lineares oder um ein leicht gewinkelteres Molekül handelt, wurde von PASINSZKI und WESTWOOD in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von BERNATH zusätzlich ein hochaufgelöstes Infrarot-Spektrum der Bandensysteme der symmetrischen und der antisymmetrischen CNO-Streckschwingung aufgenommen. Neben einem relativ schlechten Verhältnis von Signal zu Rauschen war dieses Spektrum jedoch wegen einer sehr hohen Liniendichte nur teilweise aufgelöst und konnte bisher nicht schlüssig interpretiert werden [6]. Kurze Zeit später versuchte C. W. GILLIES, ein Fourier-Transform-Mikrowellen-Spektrum von BrCNO im Molekularstrahl aufzunehmen, jedoch zersetzte sich das Molekül offenbar bereits in der Düse nahezu quantitativ, so daß keinerlei Absorptionen von BrCNO beobachtet werden konnten [7]. Dieser Mißerfolg motivierte schließlich den Versuch, ein Millimeterwellen-Spektrum von BrCNO in einer freistehenden Absorptionszelle (engl. *free space cell*) aufzunehmen.

6.2 Präparation des Pyrolysevorläufers

Wie bereits in der Arbeit von MAIER und TELES [3, 4] und in der Arbeit von PASINSZKI und WESTWOOD [5] wurde Bromfulminat BrCNO durch Gasphasenpyrolyse von Dibromformoxim Br_2CNOH synthetisiert:

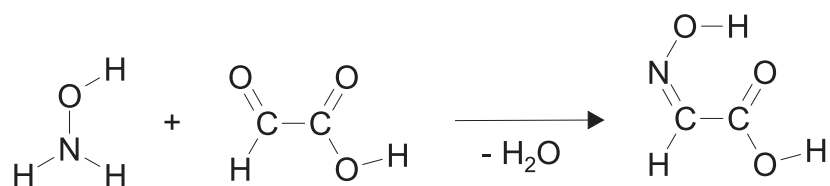


Bevor jedoch im nächsten Abschnitt näher auf die Pyrolysebedingungen eingegangen wird, soll

in diesem Abschnitt zunächst die Synthese des Pyrolysevorläufers durch die Bromierung von Oximinoessigsäure beschrieben werden. Da die Präparation zu Beginn der hier vorgestellten Untersuchungen in einer Reihe von Ansätzen im wesentlichen durch Jennifer Gillies erfolgte, wird hierbei konkret auf eine Präparation eingegangen, die vom Autor im Herbst 1997 durchgeführt worden ist.

6.2.1 Darstellung von Oximinoessigsäure

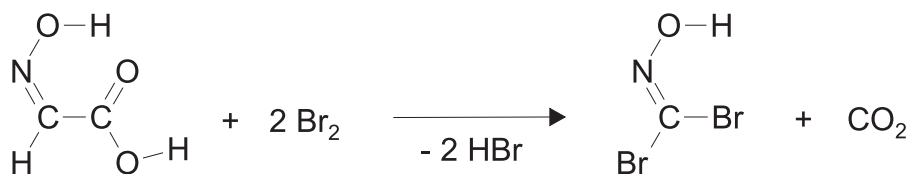
Oximinoessigsäure wurde in Anlehnung an die Vorschrift von JAHNGEN und ROSSOMANDO [8] aus Glyoxalsäure und Hydroxylamin dargestellt:



Im einzelnen wurden 66.2 g (720 mmol) Glyoxalsäure-Hydrat und 56.0 g (806 mmol) Hydroxylamin-Hydrochlorid in einen Rundkolben eingewogen, in 200 ml Wasser gelöst und die Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die Lösung wurde anschließend dreimal mit jeweils 200 ml Diethylether geschüttelt und die vereinigten Extrakte etwa 2 h mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem der größte Teil des Lösungsmittels in einem Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 50 °C abdestilliert worden war, wurde die zurückbleibende reinweiße Substanz noch einige Zeit an der Luft trocknen gelassen, wonach in 77.8 %iger Ausbeute 50.0 g (560 mmol) Oximinoessigsäure erhalten wurden. Später wurde in gleicher Ansatzgröße noch eine zweite Darstellung durchgeführt.

6.2.2 Darstellung von Dibromformoxim

In Anlehnung an die Vorschrift von WADE *et al.* [9] wurde die Bromierung von Oximinoessigsäure dergestalt durchgeführt, daß zunächst in vier Ansätzen jeweils 24.0 g (270 mmol) Oximinoessigsäure im Rundkolben in 600 ml Wasser gelöst und die Lösung im Eisbad abgekühlt wurde. Zu der gekühlten, gerührten Lösung wurden dann innerhalb von 2 h in kleinen Portionen 41.5 ml (810 mmol) Brom zugetropft, wobei die Lösung unter mäßiger Gasentwicklung eine gelbe bis bernsteinfarbene Tönung annahm:



Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung dreimal mit jeweils 200 ml Diethylether geschüttelt und die vereinigten Extrakte wiederum dreimal mit 50 ml einer etwa 5 molaren Lösung von Natriumhydrogensulfit gewaschen. Die aus allen vier Ansätzen erhaltenen etherischen Lösungen wurden separat über Nacht mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach Abtrennen des Trockenmittels schließlich vereinigt.

Das Lösungsmittel wurde in einem Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 50 °C weitgehend abdestilliert und die zurückbleibende Flüssigkeit in einer großen Kristallisations-

schale einige Zeit im Abzug stehen gelassen, woraufhin allmählich eine beigefarbene Substanz auskristallisierte. Die noch feuchte Substanz wurde abschließend bei 0 °C im Hochvakuum getrocknet, wonach in 45.3 %iger Ausbeute 99.2 g (490 mmol) Dibromformoxim als beigefarbenes Pulver zurückblieben, das wegen seiner Zersetzlichkeit bei einer Temperatur von rund -35 °C aufbewahrt wurde.

6.3 Aufzeichnung des Millimeterwellen-Spektrums von BrCNO

Indem die mißglückten Versuche zur Charakterisierung von Bromfulminat BrCNO mittels hochauflösender Spektroskopie den Schluß nahelegten, daß dieses Molekül nur bei niedrigen Drücken und in Abwesenheit von Metalloberflächen hinreichend beständig ist [7], bot sich die Aufzeichnung des α -Typ-Rotationsspektrums im Millimeterwellen-Bereich insofern an, als hier bei vergleichsweise niedrigen Drücken und mit freistehenden Absorptionszellen aus Glas gearbeitet werden konnte. Nachdem der „physikalische“ Aspekt des Experiments im wesentlichen bereits in Kapitel 4 im Zusammenhang mit der Beschreibung der Millimeterwellen-Spektrometer der Baureihe AM-MSP besprochen worden ist, soll in diesem Abschnitt vorrangig auf den „chemischen“ Aspekt des Experiments eingegangen werden.

6.3.1 Konzeption des Experiments

Da alle zuvor gemachten Erfahrungen darauf hindeuteten, daß die Lebensdauer von Bromfulminat BrCNO auch bei niedrigen Drücken und in Abwesenheit von Metalloberflächen immer noch sehr begrenzt ist [7], wurde ein weitgehend variables Flußsystem aufgebaut. Von einer möglichen Alternative zur Pyrolyse von Dibromformoxim Br₂CNOH, dem Überleiten der gasförmigen Substanz über festes Quecksilber(II)oxid bei Raumtemperatur [5], wurde jedoch wegen des zu erwartenden hohen Verbrauchs an Quecksilber(II)oxid und der deutlich schlechteren Ausbeute von vornherein abgesehen. Somit wurde vertikal über dem detektorseitigen Einlaß der bereits vorhandenen, 2.5 m langen Absorptionszelle mit einem Innendurchmesser von 10 cm ein etwa 40 cm langes Pyrolyserohr aus Quarz mit einem Innendurchmesser von 11 mm angeordnet. Bedingt durch das notwendige Übergangsstück zwischen dem engen Schliffansatz des Pyrolyserohrs (Kern, NS19 oder KS29) und dem weiten Schliffansatz des Einlasses (Kern, KS76) betrug der Abstand zwischen dem Ausgang des Pyrolyserohrs und der Zentralachse der Absorptionszelle etwa 25 bis 30 cm. Geheizt wurde das Pyrolyserohr entweder mit einem aufklappbaren Röhrenofen der Länge 25 cm oder einem geschlossenen Röhrenofen der Länge 30 cm. Eine schematische, nicht maßstabsgetreue Skizze dieser Anordnung ist in Abbildung 6.1 dargestellt.

Mit dem horizontalen Ansatz am oberen Ende des Pyrolyserohrs wurde über einen YOUNG-Hahn aus Teflon ein nach unten gerichteter Schliffansatz verbunden, an den ein Probengefäß mit dem als Pyrolysevorläufer verwendeten Dibromformoxim Br₂CNOH angeschlossen wurde. Der Abstand zwischen Probengefäß und Pyrolyserohr betrug hierbei rund 30 cm.

Das Vakuum-System, das über ein Drehventil aus Teflon an den quellenseitigen Abgang der Absorptionszelle angeschlossen wurde, bestand aus einer mit flüssigem Stickstoff beschickten Kühlfalle, einer Treibmittelpumpe und einer Rotationspumpe D 30 A der Firma Leybold. Der Druck am Ausgang der Absorptionszelle wurde an einem PIRANI-Manometer abgelesen. Auf eine zusätzliche Druckmessung am Eingang der Absorptionszelle wurde verzichtet, um die Weg-

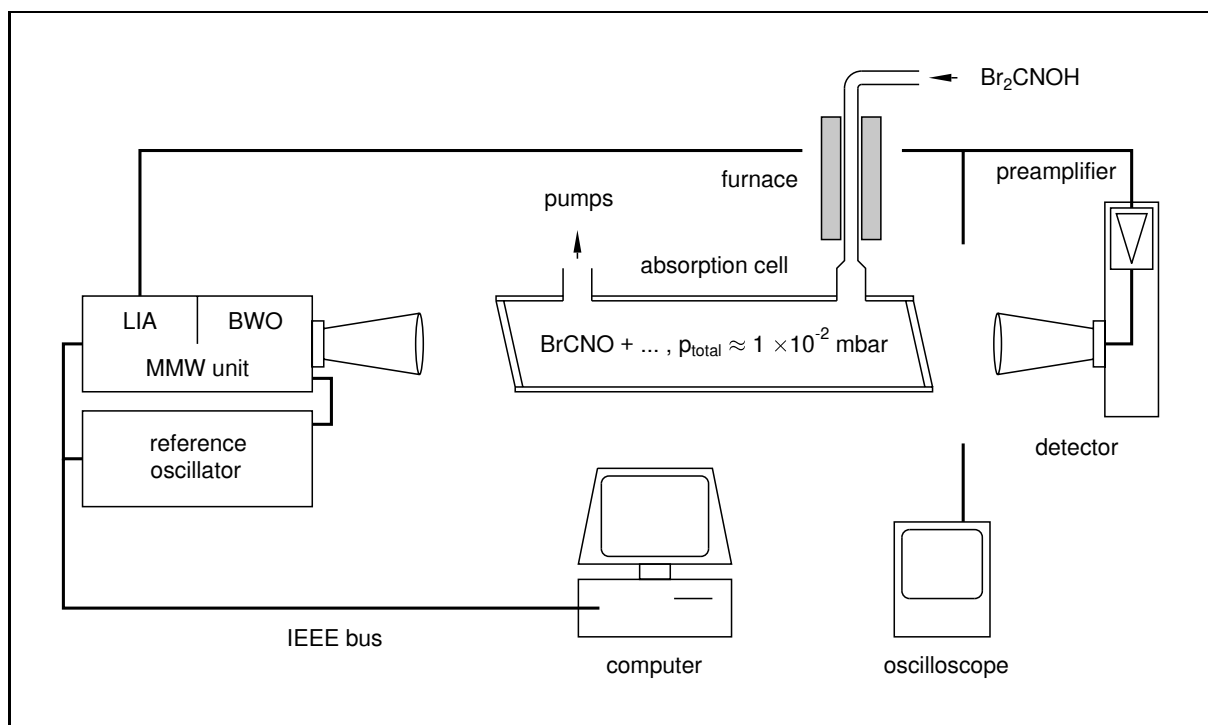


Abbildung 6.1 Skizze der zur Aufzeichnung des α -Typ-Rotationsspektrums von BrCNO im Millimeterwellen-Bereich verwendeten Apparatur. Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Komponenten nicht maßstabsgetreu abgebildet.

strecke zwischen Röhrenofen und Absorptionszelle möglichst kurz zu halten.

6.3.2 Durchführung der Messungen

Nachdem erste Testmessungen zu dem Ergebnis geführt hatten, daß BrCNO in der Absorptionszelle auch nach Konditionierung innerhalb weniger Sekunden praktisch vollständig zerfällt, wurde die Aufzeichnung des Übersichtsspektrums bei größtmöglicher Flußgeschwindigkeit mit vollständig geöffnetem Drehventil zum Vakuum-System durchgeführt. Der Dampfdruck des auf Raumtemperatur gehaltenen Vorläufers war hierbei gerade so hoch, daß bei ebenfalls vollständig geöffnetem YOUNG-Hahn während der laufenden Pyrolyse ein Druck von rund $0.8 \cdot 10^{-2}$ mbar am Zellenausgang aufrecht erhalten werden konnte.

Der Verbrauch an Vorläufer betrug unter den genannten Bedingungen etwa 0.6 g pro Stunde. Mit den in Kapitel 4 besprochenen Einstellungen liegt die theoretische Gesamtmeßdauer für den im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersuchten Frequenzbereich von 125 GHz entsprechend fünf Millionen Datenpunkten bei 264 Stunden. Typischerweise wurde das Übersichtsspektrum in Intervallen von einer oder zwei Stunden aufgezeichnet, im Verdopplerbetrieb in Intervallen von einer halben Stunde.

Die Messungen im Frühjahr 1997 mit dem AM-MSP 3 zwischen 117 und 148 GHz und zwischen 160 und 179 GHz sowie mit dem AM-MSP 1 zwischen 52 und 79 GHz wurden mit dem kürzeren, aufklappbaren Röhrenofen bei einer Pyrolysetemperatur von 800°C durchgeführt, die späteren Messungen mit dem AM-MSP 2 zwischen 79 und 117 GHz sowie im Verdopplerbetrieb zwischen 210 und 230 GHz hingegen mit dem längeren, geschlossenen Pyrolyseofen bei einer niedrigeren

Pyrolysetemperatur von 660 °C. Anzumerken ist in diesem Zusammenhang noch, daß Abweichungen um bis zu 100 °C von diesen Werten nur eine geringfügige Verschlechterung der Signalintensität, der Ausbeute an Bromfulminat BrCNO mit sich brachten. Die im Millimeterwellenspektrum auffälligsten Nebenprodukte der Pyrolyse waren wie nach den Angaben von PASINSZKI und WESTWOOD [5] zu erwarten neben Bromcyanid BrCN vor allem Isocyansäure HNCO und Knallsäure HCNO, letztere in ungefähr gleichen Anteilen.

Zu einer signifikanteren Verschlechterung der Ausbeute an BrCNO führte hingegen die sich im Pyrolyserohr abscheidende Rußschicht, die vermutlich den Zerfall von einmal gebildetem BrCNO noch im Pyrolyserohr katalysiert. Daher wurde die Signalintensität permanent anhand einer Referenzlinie überprüft und die Rußschicht in der Regel nach mehreren Meßtagen entfernt. Hierzu wurde so vorgegangen, daß das Pyrolyserohr auf etwa 750 bis 850 °C erwärmt wurde und danach die Apparatur bei abgeschalteter Treibmittelpumpe mehrmals mit Luft geflutet und nach einigen Minuten wieder evakuiert wurde.

6.4 Qualitative Interpretation des Spektrums

Da die Aufzeichnung des Übersichtsspektrums von Bromfulminat BrCNO im Millimeterwellenbereich im Rahmen einer Reihe von mehrwöchigen Kampagnen erfolgte, welche sich wie bereits in Kapitel 4 dargelegt insgesamt über fast ein Jahr hinzogen, wurde mit den ersten Versuchen zur Interpretation bereits kurz nach Beginn der Messungen begonnen. Insgesamt zog sich damit auch die Interpretation des Spektrums über etliche Monate hin, und dieser Ablauf wird sich auch in den folgenden Abschnitten widerspiegeln.

6.4.1 Identifikation und Zuordnung der Übergänge

Mit der Aufzeichnung des Spektrums von BrCNO wurde im optimalen Arbeitsbereich des AM-MSP 3 um 130 GHz begonnen, und entgegen allen Befürchtungen wurden wie in Abbildung 6.2 gezeigt fast auf Anhieb recht intensive und vor allem sehr dichte Spektren erhalten. Einige wenige Rotationsübergänge konnten den bereits angesprochenen Nebenprodukten der Pyrolyse, namentlich Bromcyanid BrCN, Isocyansäure HNCO und Knallsäure HCNO zugeordnet werden, die weitaus überwiegende Mehrzahl der Rotationsübergänge war hingegen offenbar dem gesuchten Bromfulminat BrCNO zuzuordnen. Tatsächlich ließen sich bei näherem Hinsehen wie in Abbildung 6.3 illustriert eine Vielzahl von Serien von α -Typ-Rotationsübergängen von BrCNO erkennen, und bereits zu diesem Zeitpunkt war es wahrscheinlich, daß die meisten dieser Serien thermisch angeregten Zuständen einer tiefliegenden BrCN-Knickschwingung zuzuordnen sind. Weiterhin ließ sich das von den Serien gebildete Muster in zwei praktisch identische, leicht gegeneinander verschobene Satellitenstrukturen untergliedern, die wie in Abbildung 6.4 gezeigt den in nahezu gleicher Häufigkeit auftretenden Isotopomeren $^{79}\text{BrCNO}$ (49.68 %) und $^{81}\text{BrCNO}$ (48.61 %) entsprechen. Abbildung 6.4 läßt sich jedoch auch entnehmen, daß sich das beobachtete Spektrum grundlegend sowohl vom α -Typ-Rotationsspektrum eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls als auch vom α -Typ-Rotationsspektrum eines linearen Moleküls unterscheidet. Zum Vergleich sei an dieser Stelle auf Abbildung 3.2 und 3.3 sowie Abbildung 1.3 verwiesen. Somit war es zunächst auch nicht möglich, die identifizierten Serien den entsprechenden Subzuständen des Moleküls zuzuordnen. Selbst die Zuordnung des Schwingungsgrundzustands war lange Zeit unsicher.

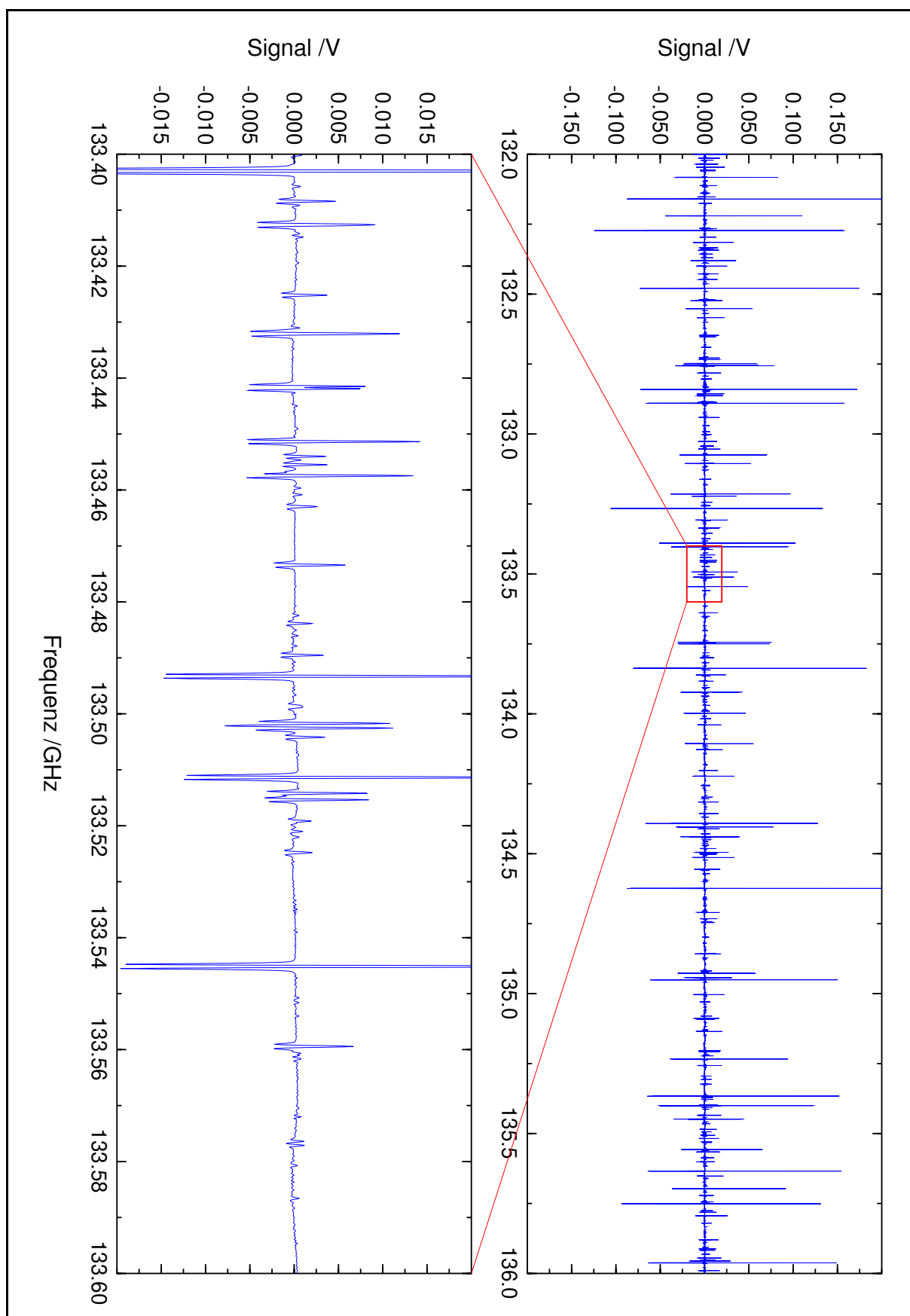


Abbildung 6.2 Übersichtsspektrum von BrCNO zwischen 132 und 136 GHz. Die zur Aufzeichnung eines solchen Frequenzbereichs erforderliche reine Meßzeit lag bei etwas mehr als acht Stunden.

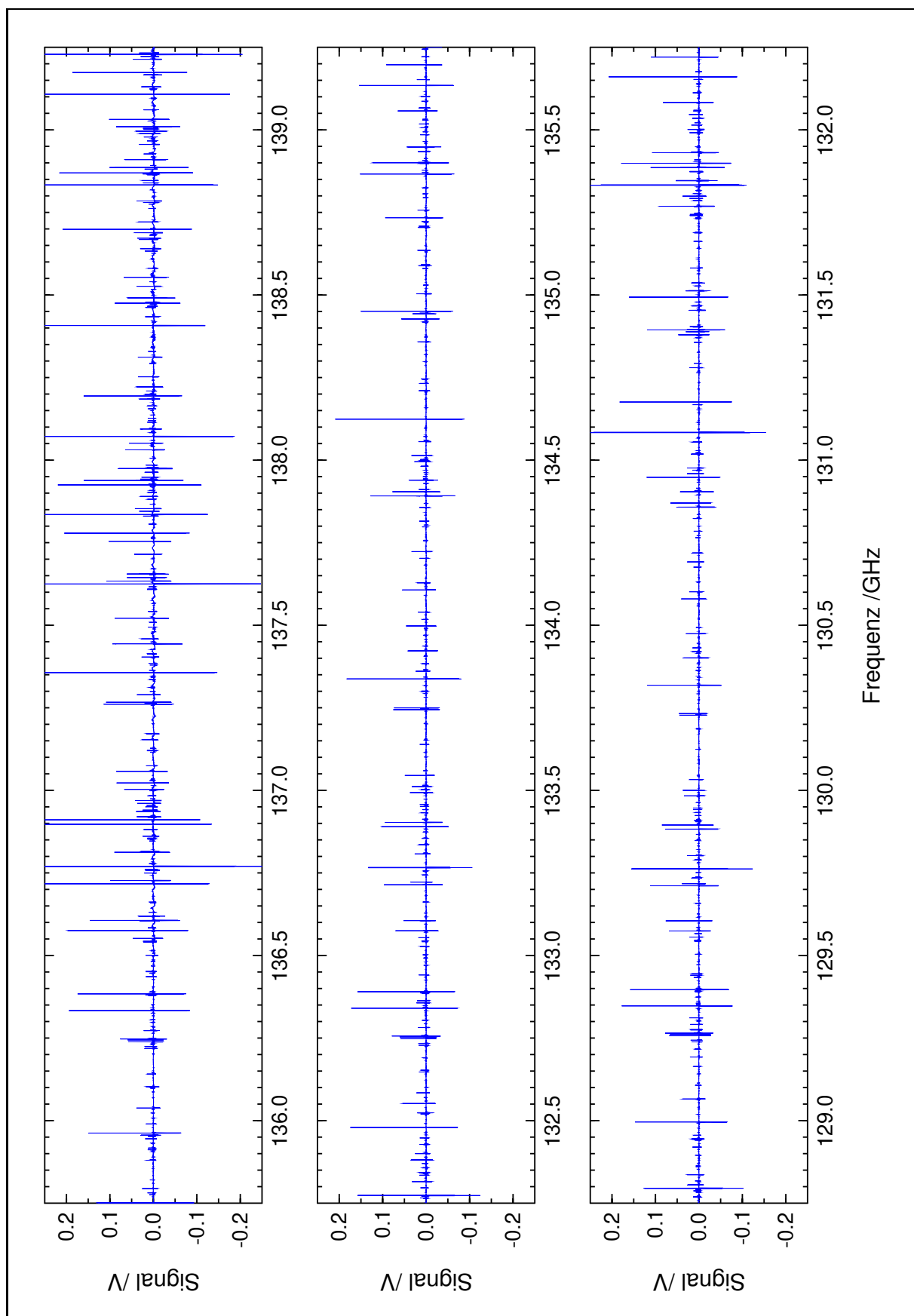


Abbildung 6.3 Übersichtsspektrum von BrCNO zwischen 129 und 139 GHz. Der in einer Zeile gezeigte Frequenzbereich entspricht jeweils etwa der zweifachen Rotationskonstante des Moleküls, womit aufeinander folgende α -Typ-Rotationsübergänge eines Subzustands nahezu senkrecht übereinander stehen und unmittelbar zu einer Serie zusammengefaßt werden können.

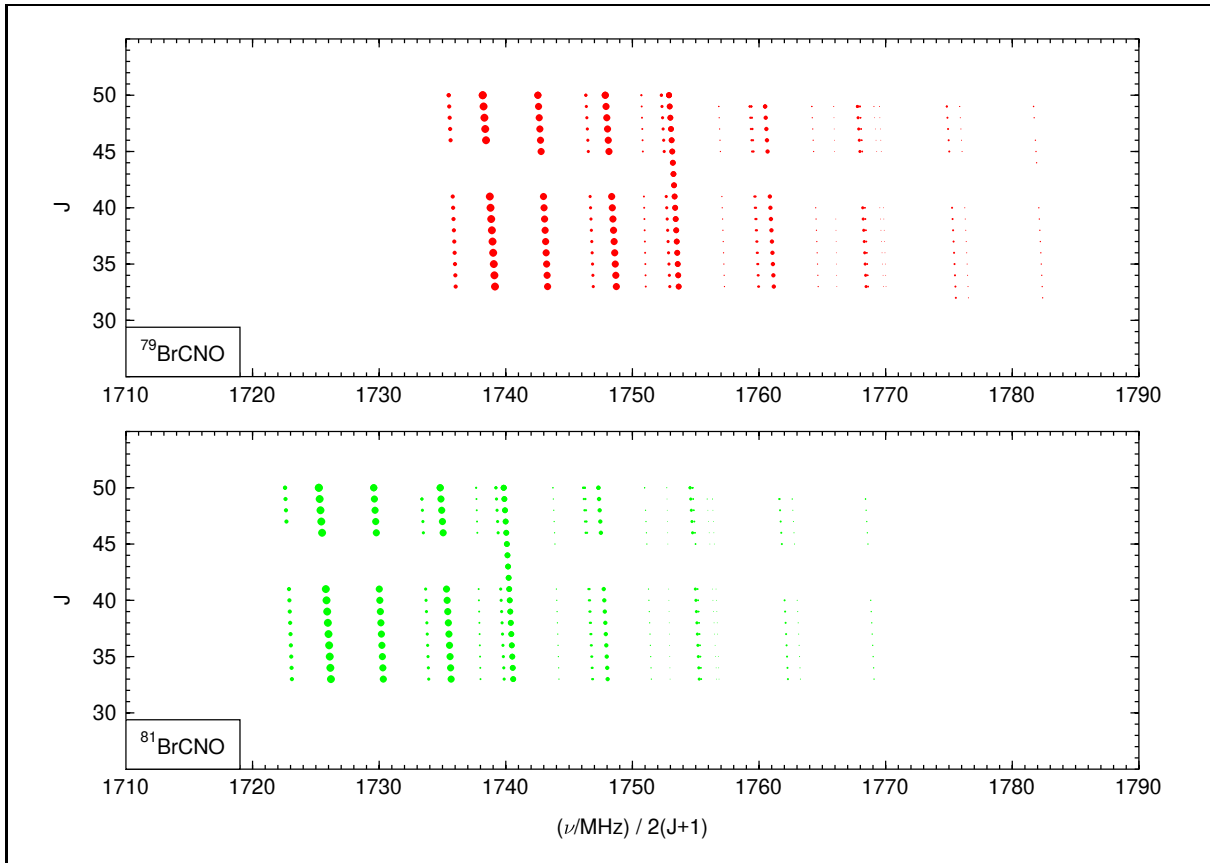


Abbildung 6.4 Satellitenstrukturen von $^{79}\text{BrCNO}$ und $^{81}\text{BrCNO}$, dargestellt in Form von Fortrat-Diagrammen nach Abschnitt 1.1.2. Die relativen Intensitäten der eingetragenen α -Typ-Rotationsübergänge sind durch die Durchmesser der Punkte angedeutet.

Als Schlüssel zur Zuordnung der Serien erwies sich schließlich die Aufspaltung der Übergänge durch die Kernquadrupol-Wechselwirkung, durch das Kernquadrupol-Moment des ^{79}Br -Kerns bzw. des ^{81}Br -Kerns, die beide eine Kernspinquantenzahl von $\frac{3}{2}$ besitzen. Wie in Abschnitt 3.6 gezeigt, nimmt diese Aufspaltung jedoch mit steigender Rotationsquantenzahl sehr schnell ab, ganz anders als etwa die Aufspaltung durch l -Typ-Resonanz, die mit steigender Rotationsquantenzahl rasch zunimmt. Folglich war die Kernquadrupol-Aufspaltung trotz vergleichsweise großer Kopplungskonstanten von rund 650 MHz für ^{79}Br und rund 550 MHz für ^{81}Br im zuerst untersuchten Frequenzbereich oberhalb von 117 GHz nur für Übergänge mit betragsmäßig großen Quantenzahlen k ansatzweise aufgelöst, also für Übergänge mit einer großen Drehimpuls-Komponente in Richtung der Molekülsachse. Demhingegen konnte die Kernquadrupol-Aufspaltung im später untersuchten Frequenzbereich oberhalb von 52 GHz für alle Übergänge zumindest teilweise aufgelöst werden. Zur Illustration mag hier Abbildung 6.5 dienen. Die sehr charakteristische Abhängigkeit der Kernquadrupol-Aufspaltung von der Quantenzahl k ermöglichte es schließlich, den Betrag der Quantenzahl k für jede individuelle Serie zuzuordnen. Diese Zuordnung konnte wo möglich auch anhand der l -Typ-Resonanz bestätigt werden, die für Übergänge mit $|k| = 2$ im mittleren, bereits für Übergänge mit $|k| = 3$ hingegen erst im oberen Frequenzbereich zu einer merklichen Aufspaltung führt. Schließlich wurden mittels der relativen Intensitäten auch die Vibrationsquantenzahlen v_5 der BrCN-Knickschwingung zugeordnet: Von den Serien mit $k = 0$ muß die intensivste zum Grundzustand gehören, die nächstintensivste zum Subzustand $(2\nu_5^0)^{0e}$ des zweiten angeregten Zustands, die nächstintensivste zum Subzustand $(4\nu_5^0)^{0e}$ des vierten angeregten

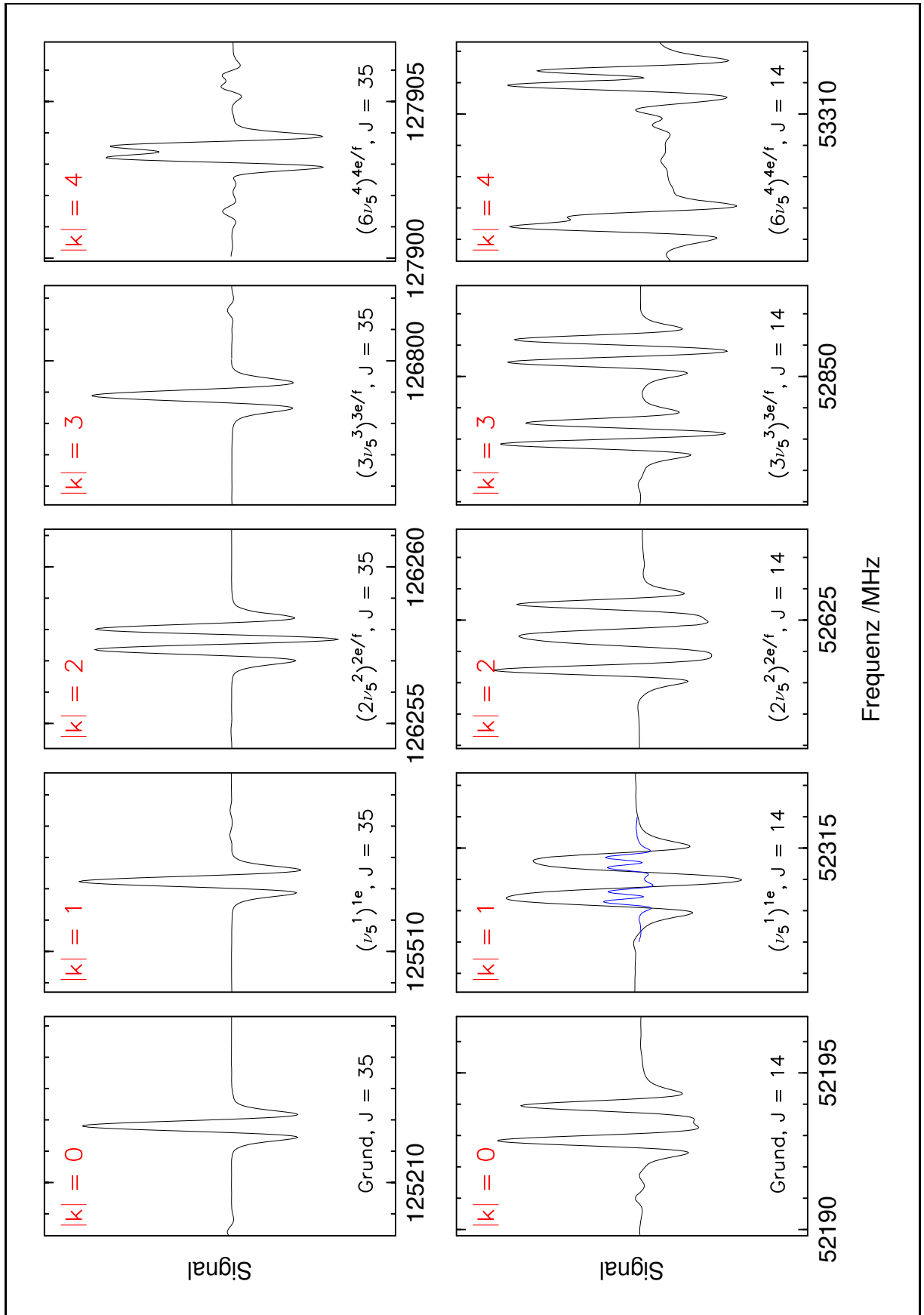


Abbildung 6.5 Kernquadrupol-Aufspaltung für einige Übergänge von $^{79}\text{BrCNO}$; mit J ist jeweils die Rotationsquantenzahl des unteren Niveaus gemeint. Im oberen Frequenzbereich ist die Aufspaltung des $|k| = 4$ -Übergangs noch Kernquadrupol-Aufspaltung, diejenige des $|k| = 2$ -Übergangs hingegen l -Typ-Aufspaltung. Die blaue Spur wurde bei reduziertem Modulationshub und niedrigerem Druck gemessen.

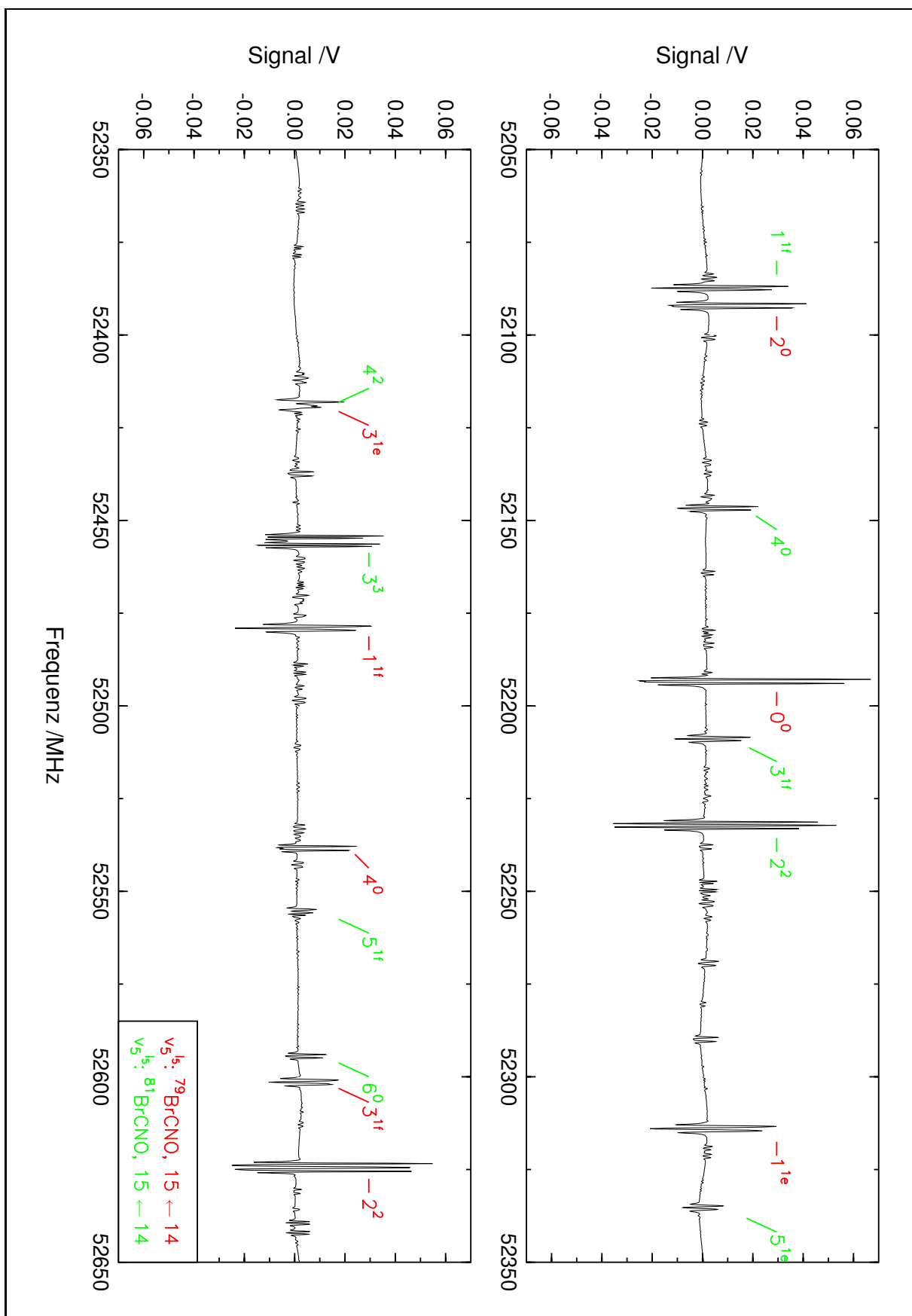


Abbildung 6.6 Übersichtsspektrum von BrCNO um 52.35 GHz. Zugeordnete a -Typ-Rotationsübergänge von ${}^{79}\text{BrCNO}$ sind rot, zugeordnete a -Typ-Rotationsübergänge von ${}^{81}\text{BrCNO}$ grün markiert. Die beiden Satellitenstrukturen sind in diesem Bereich um etwa 400 MHz gegeneinander verschoben.

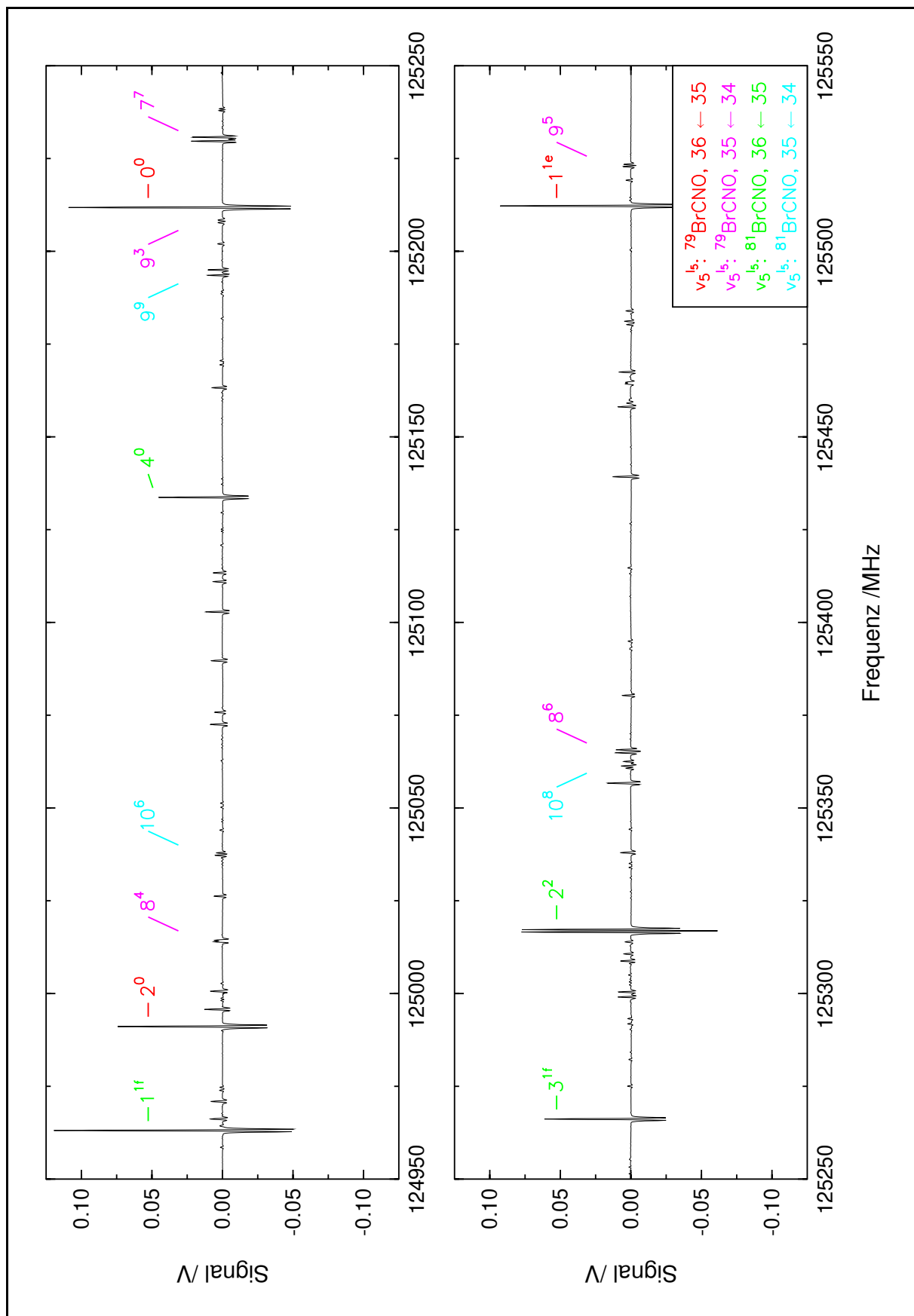


Abbildung 6.7 Übersichtsspektrum von BrCNO um 125.25 GHz. Zu beachten ist, daß benachbarte α -Typ-Rotationsübergänge hier mitunter zu verschiedenen Rotationsquantenzahlen gehören.

Zustands und so fort¹. Entsprechendes gilt auch für alle anderen Serien, für die Serien mit $|k| = 1$, für die Serien mit $|k| = 2$ und so weiter. Anzumerken ist noch, daß im Interesse einer besseren Lesbarkeit die Formulierung $(v_5 \cdot \nu_5^{|l_5|})^{|k|e/f}$ in den nun folgenden Spektren und Diagrammen häufig zu $v_5^{|k|} \equiv v_5^{|l_5|}$ abgekürzt wird.

6.4.2 BrCNO als hochgradig quasilineares Molekül

Ein erster Überblick über die auf dem eben beschriebenen Weg erhaltene Zuordnung kann aus den Spektren in Abbildung 6.6 und 6.7 gewonnen werden. Auffallend ist hierbei vor allen Dingen, daß die *a*-Typ-Rotationsübergänge im Subzustand $(2\nu_5^0)^{0e}$ des zweiten angeregten Zustands der BrCN-Knickschwingung bei deutlich *tieferen* Frequenzen liegen als die entsprechenden *a*-Typ-Rotationsübergänge im Schwingungsgrundzustand. Für eine eingehendere Diskussion des *a*-Typ-Rotationsspektrums von Bromfulminat BrCNO in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung ν_5 ist es jedoch zweckmäßiger, von einem reduzierten Spektrum, von dem in Abbildung 6.9 gezeigten FORTRAT-Diagramm auszugehen. Vorher soll aber noch kurz das entsprechende FORTRAT-Diagramm von Kohlenstoffsuboxid OC₃O in angeregten Zuständen der CCC-Knickschwingung ν_7 angesprochen werden, einer extrem anharmonischen Knickschwingung, die OC₃O zu einem hochgradig quasilinearen Molekül macht.

Das in Abbildung 6.8 dargestellte FORTRAT-Diagramm von OC₃O wurde unter Verwendung der bei VANDER AUWERA, JOHNS und POLYANSKY [10] angegebenen, aus dem rotationsaufgelösten Vibrationsspektrum bestimmten spektroskopischen Konstanten berechnet, da OC₃O als unpolares Molekül über kein reines Rotationsspektrum verfügt. Die Farbgebung der Serien und die Bezeichnung der zugehörigen Subzustände entsprechen der bislang durchgängig verwendeten Terminologie eines linearen Moleküls, bei der die CCC-Knickschwingung als zweidimensionale Knickschwingung behandelt wird: Serien des gleichen Vibrationszustandes werden in der gleichen Farbe gezeigt, die zugehörigen Subzustände in der Form $v_7^{|l_7|}$ indiziert. Die Untergliederung des FORTRAT-Diagramms in drei Diagramme entspricht hingegen der Terminologie eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls: Mit $k_a = |l_7|$ gehört das obere Diagramm zum Grundzustand, das mittlere zum ersten angeregten Zustand und das untere dem zweiten angeregten Zustand einer eindimensionalen CCC-Knickschwingung. Aus einem Vergleich mit Abbildung 3.2 geht nun eindeutig hervor, daß die gezeigte Satellitenstruktur deutlich verschieden ist von der Satellitenstruktur eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls. Gleichzeitig geht aber aus einem Vergleich mit Abbildung 3.3 auch hervor, daß die gezeigte Satellitenstruktur ebenfalls merklich verschieden ist von der Satellitenstruktur eines linearen Moleküls, denn die spektroskopischen Rotationskonstanten für verschiedene Subzustände eines Vibrationszustandes weichen um mindestens eine Größenordnung zu stark voneinander ab. So ist etwa die spektroskopische Rotationskonstante im Subzustand $(2\nu_7^0)^{0e}$ mit 2286.26 MHz erheblich kleiner als diejenige in den Subzuständen $(2\nu_7^2)^{2e/f}$ mit 2306.59 MHz und liegt fast näher bei der spektroskopischen Rotationskonstante des Schwingungsgrundzustands von 2265.36 MHz. Auffallend ist weiterhin, daß die spektroskopischen Rotationskonstanten in Subzuständen mit gleicher Summe $v_7 + |l_7|$ über aller Anregungsstufen hinweg „zufällig“ sehr ähnlich sind.

Wie bereits in Kapitel 1 angedeutet, führt also die extrem anharmonische CCC-Knickschwingung im OC₃O zu einer ganz eigenen, vergleichsweise irregulären Satellitenstruktur. Dieses Phänomen

¹Andere Normalschwingungen können hier zunächst vernachlässigt werden, da diese allesamt deutlich oberhalb von 400 cm⁻¹ liegen [5] und die zugehörigen Serien mithin erheblich weniger intensiv sind.

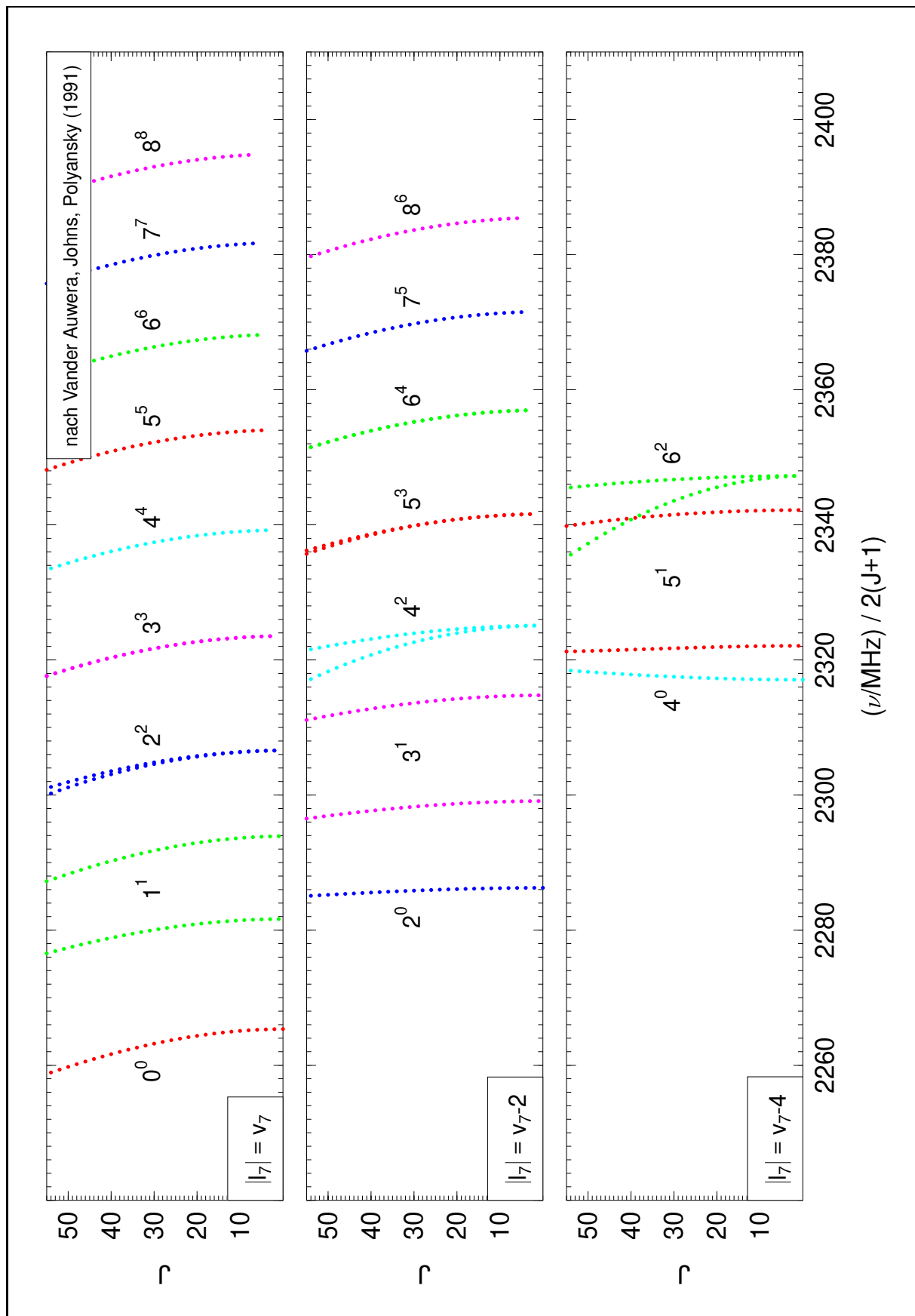


Abbildung 6.8 Fortrat-Diagramm von OC_3O in angeregten Zuständen der CCC-Knickschwingung. Die Basis bezeichnet die Quantenzahl ν_7 einer zweidimensionalen CCC-Knickschwingung, der Exponent den Betrag $|l_7|$ der Quantenzahl des schwingungsinduzierten Drehimpulses.

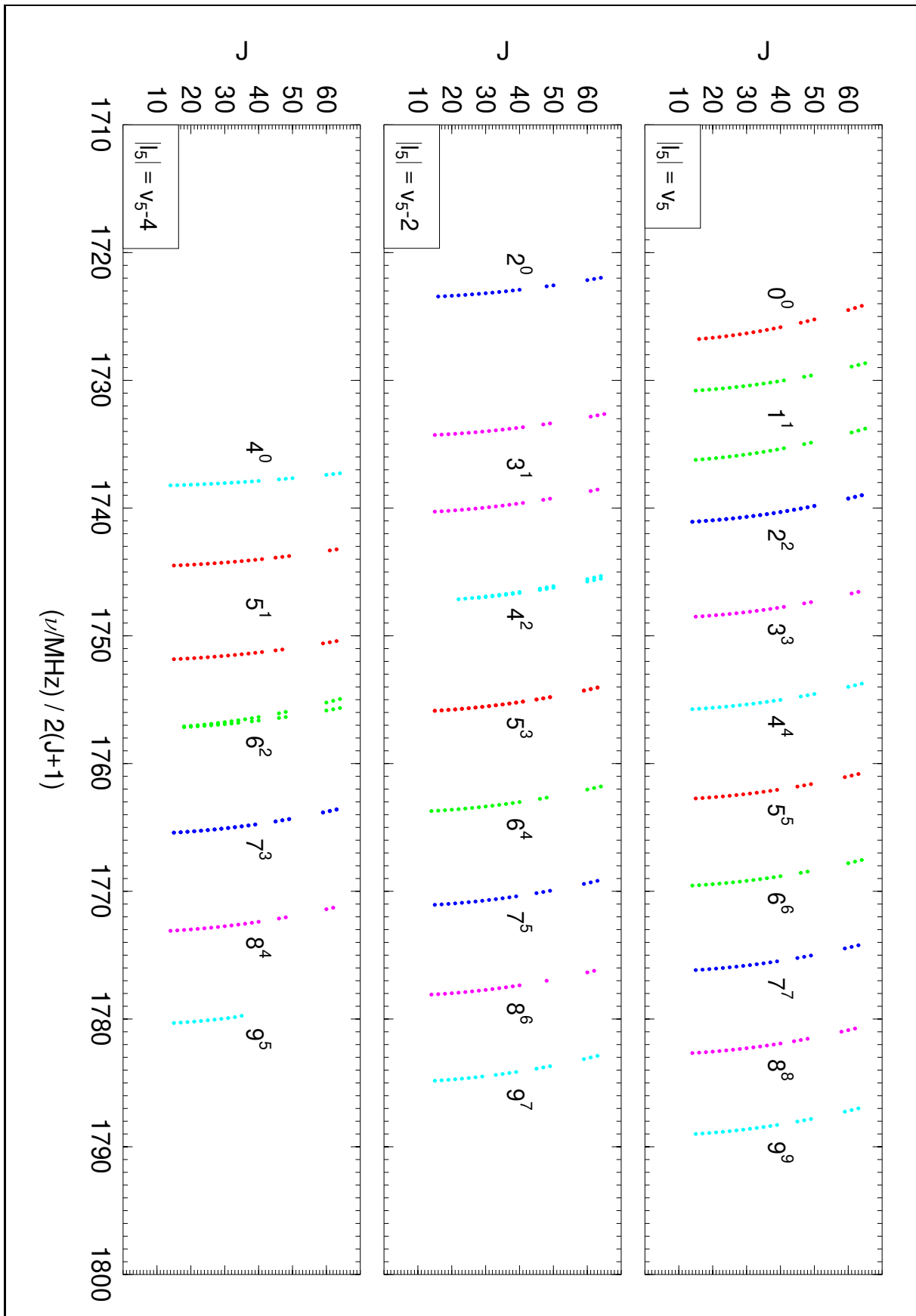


Abbildung 6.9 FORTRAT-Diagramm von $^{81}\text{BrCNO}$ in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung. Auch hier bezeichnet die Basis die Quantenzahl v_5 einer zweidimensionalen BrCN-Knickschwingung, der Exponent den Betrag $|l_5|$ der Quantenzahl des schwingungsinduzierten Drehimpulses.

spiegelt jedoch letztlich nur die ebenfalls sehr irreguläre Abfolge der Termwerte der einzelnen Subzustände wider, durch die der Begriff des Vibrationszustands in seiner herkömmlichen Definition wie in Abbildung 1.1 gezeigt jegliche physikalische Bedeutung verliert. Mit anderen Worten, die einzelnen Subzustände werden durch den stark anharmonischen Potentialverlauf gleichsam „in die Unabhängigkeit entlassen“.

Von den beiden nahezu deckungsgleichen FORTRAT-Diagrammen von $^{79}\text{BrCNO}$ und $^{81}\text{BrCNO}$ ist in Abbildung 6.9 exemplarisch das von $^{81}\text{BrCNO}$ herausgegriffen. Ganz analog dem soeben besprochenen FORTRAT-Diagramm von OC_3O entsprechen die Farbgebung der Serien und die Bezeichnung der zugehörigen Subzustände weiterhin der Terminologie eines linearen Moleküls mit einer zweidimensionalen BrCN-Knickschwingung: Serien des gleichen Vibrationszustands sind in der gleichen Farbe dargestellt, die Indizierung der zugehörigen Subzustände erfolgt in der Form $v_5^{|l_5|}$. Und wie bereits das FORTRAT-Diagramm von OC_3O ist auch dieses FORTRAT-Diagramm wieder in drei Diagramme untergliedert, die mit $k_a = |l_5|$ der Terminologie eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls entsprechen: Das obere Diagramm gehört zum Grundzustand, das mittlere zum ersten angeregten Zustand und das untere zum zweiten angeregten Zustand einer eindimensionalen BrCN-Knickschwingung. Wie man leicht sieht, ist die erhaltene Satellitenstruktur nicht ganz unähnlich der für OC_3O gefundenen Satellitenstruktur. Insbesondere sind für hoch angeregte Zustände auch hier die spektroskopischen Rotationskonstanten in Subzuständen mit gleicher Summe $v_5 + |l_5|$ sehr ähnlich. Für niedrig angeregte Zustände sind die Abweichungen von der Satellitenstruktur eines linearen Moleküls hingegen noch etwas ausgeprägter als beim OC_3O . So sind jetzt die spektroskopische Rotationskonstanten in beiden Subzuständen $(3\nu_5^1)^{1e/f}$ kleiner als diejenige in den Subzuständen $(2\nu_5^2)^{2e/f}$, vor allem ist aber wie bereits angesprochen die spektroskopische Rotationskonstante im Subzustand $(2\nu_5^0)^{0e}$ sogar *kleiner* als diejenige im Schwingungsgrundzustand.

Bleibt man in der Terminologie eines linearen Moleküls, so ist also das effektive Trägheitsmoment im $|l_5| = 0$ -Subzustand des zweiten angeregten Zustands der BrCN-Knickschwingung größer als das effektive Trägheitsmoment im Schwingungsgrundzustand. Bedient man sich der Terminologie eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls, so ist entsprechend das effektive Trägheitsmoment im $k_a = 0$ -Subzustand des ersten angeregten Zustands der BrCN-Knickschwingung größer als das effektive Trägheitsmoment im $k_a = 0$ -Subzustand des Schwingungsgrundzustands. Mit anderen Worten, die Anregung der BrCN-Knickschwingung führt im Mittel zu einer Dehnung, zu einer Streckung des Moleküls! Diese Eigenheit war nach dem Kenntnisstand des Autors bislang nur von den anharmonischen Knickschwingungen deutlich „gewinkelterer“ Moleküle bekannt, etwa der HNC-Knickschwingung in der Isothiocyansäure HNCS [11] oder der CNC-Knickschwingung im Cyanoisothiocyanat NCNCS [12]. Hierauf soll später in Kapitel 8 noch näher eingegangen werden.

Zusammengefaßt legen die oben beschriebenen Resultate nahe, daß die BrCN-Knickschwingung im BrCNO ähnlich wie die CCC-Knickschwingung im OC_3O eine extrem anharmonische Knickschwingung ist, daß es sich beim Bromfulminat BrCNO ähnlich wie beim Kohlenstoffsuboxid OC_3O um ein hochgradig quasilineares Molekül handelt. Insgesamt scheint BrCNO hierbei ein wenig näher am Grenzfall eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls zu liegen als OC_3O . In Abbildung 1.1 wäre BrCNO damit etwas rechts von OC_3O einzuordnen.

Neben diesem vergleichsweise qualitativen Ansatz zur Charakterisierung von BrCNO als hoch-

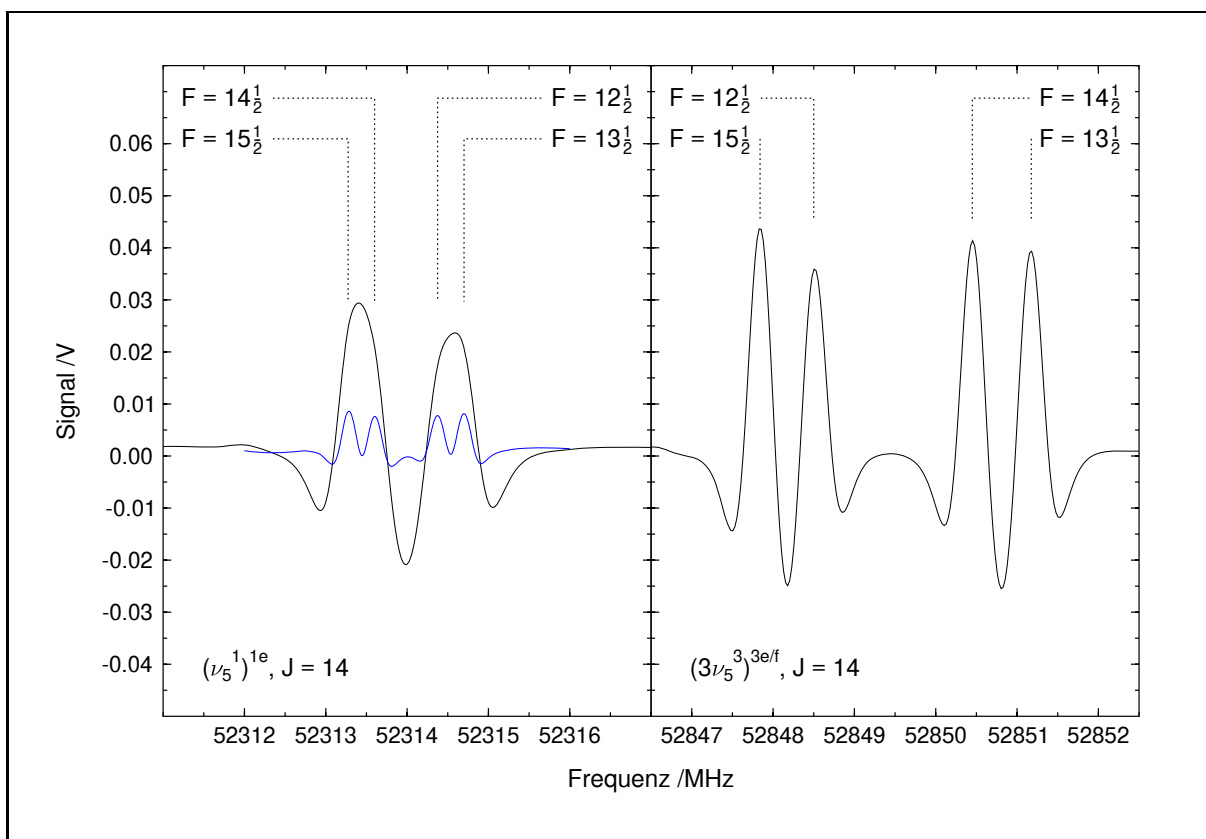


Abbildung 6.10 Kernquadrupol-Komponenten zweier α -Typ-Rotationsübergänge von $^{79}\text{BrCNO}$, wobei nur die Komponenten mit $\Delta F = +1$ deutlich erkennbar und spezifiziert sind. Die Angaben für J und F beziehen sich jeweils auf die Quantenzahlen des unteren Niveaus. Die blaue Spur wurde bei einem kleineren Modulationshub von 100 kHz und einem geringeren Druck von $0,3 \cdot 10^{-2}$ mbar gemessen.

gradig quasilinearem Molekül mit einer extrem anharmonischen BrCN-Knickschwingung gibt es auch einen quantitativeren und damit wohlmöglich überzeugenderen Ansatz, der auf der Analyse der Vibrationsabhängigkeit der l -Typ-Verdopplungskonstante beruht. Hierzu mußten jedoch zuvor exakte spektroskopische Konstanten bestimmt werden.

6.5 Quantitative Analyse des Spektrums

Da bislang keine α -Typ-Rotationsübergänge von Bromfulminat BrCNO in angeregten Zuständen der CNO-Knickschwingung ν_4 oder der BrC-Streckschwingung ν_3 identifiziert werden konnten, beschränkte sich die quantitative Analyse des Spektrums auf α -Typ-Rotationsübergänge im Schwingungsgrundzustand und in angeregten Zuständen der extrem anharmonischen BrCN-Knickschwingung ν_5 . Neben den in Abbildung 6.9 gezeigten Subzuständen schloß das zusätzlich auch einige weitere Subzustände ein, die aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 6.9 nicht mehr berücksichtigt sind.

Durchgeführt wurde die quantitative Analyse des Spektrums schließlich in zwei Schritten: Im ersten Schritt wurde die Kernquadrupol-Aufspaltung analysiert und für jeden erkennbar aufgespaltenen Übergang die Mittelfrequenz, also die Übergangsfrequenz ohne Kernquadrupol-Wechselwirkung bestimmt. Im zweiten Schritt wurden dann an sämtliche Übergangsfrequenzen einer Serie spektroskopische Konstanten nach Gleichung (1.11) angepaßt.

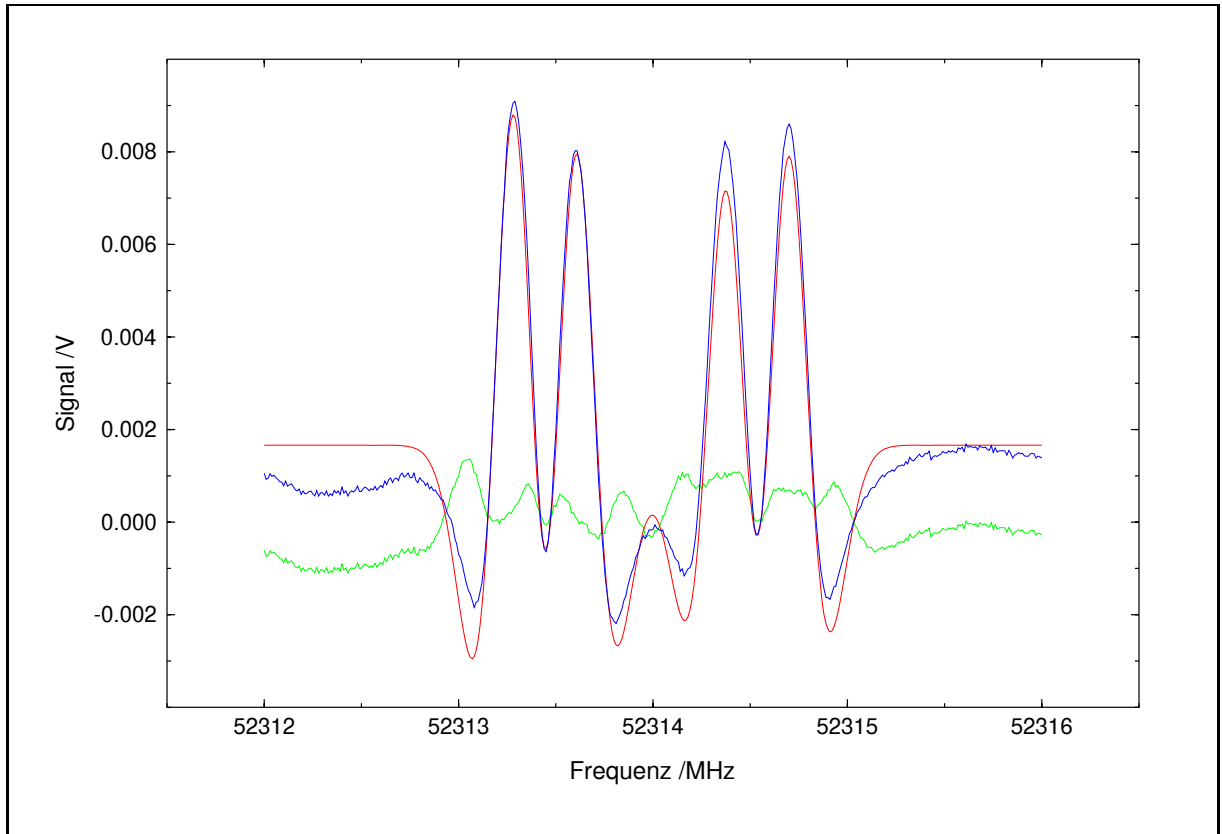


Abbildung 6.11 Anpassung von GAUSS-Profilen an den bei reduziertem Modulationshub und niedrigerem Druck aufgezeichneten α -Typ-Rotationsübergang von $^{79}\text{BrCNO}$ aus Abbildung 6.10. Das beobachtete Spektrum ist wieder in blau gezeigt, das berechnete Spektrum in rot. Die grüne Spur markiert die Differenz zwischen beiden Spektren.

6.5.1 Übergangsfrequenzen und spektroskopische Konstanten

Generell wurde für die Analyse der Kernquadrupol-Aufspaltung nur das Kernquadrupol-Moment des ^{79}Br -Kerns bzw. des ^{81}Br -Kerns berücksichtigt. Zwar verfügt der ^{14}N -Kern mit einer Kernspinzquantenzahl von 1 ebenfalls über ein Kernquadrupol-Moment, durch die um mehr als drei Größenordnungen kleinere Kopplungskonstante von unter 0.5 MHz leistet dieses in dem hier untersuchten Frequenzbereich jedoch keinen merklichen Beitrag zur Kernquadrupol-Aufspaltung mehr. Aus dem gleichen Grund wurde auch die kernmagnetische Wechselwirkung vernachlässigt.

Die grundsätzliche Vorgehensweise war nun diejenige, daß zunächst anhand des niedrigsten, am stärksten aufgespaltenen Übergangs jeder Serie eine Kopplungskonstante eQq , für Serien mit $|k| = 1$ zusätzlich auch eine Konstante $eQq\eta$ bestimmt wurde. In denjenigen Fällen, in denen der niedrigste Übergang einer Serie von einem anderen Übergang überlagert war, mußte stattdessen vom nächsthöheren Übergang ausgegangen werden. Erste Versuche zur Bestimmung von Kopplungskonstanten wurden mit dem Programm `fitquad` von PREUSSER unternommen [13]. Bei diesem Programm erfolgt die Analyse der Kernquadrupol-Aufspaltung durch die Anpassung von GAUSS-Profilen an das beobachtete Spektrum. Bedingt durch Druck- und Modulationsverbreiterung konnten jedoch die Linienprofile der einzelnen Komponenten eines Übergangs nur sehr schlecht durch GAUSS-Profile beschrieben werden, und damit erwies sich dieser Ansatz vorerst als ungeeignet. Stattdessen wurde alternativ von den Frequenzen der einzelnen Komponenten

Tabelle 6.2 Kopplungskonstanten eQq für BrCNO in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung, bestimmt nach Gleichung (3.127).

⁷⁹ BrCNO				⁸¹ BrCNO		
Subzustand	J	eQq / MHz	$eQq\eta$ / MHz	J	eQq / MHz	$eQq\eta$ / MHz
Grund	14	656.8 (88)		15	551 (10)	
$(\nu_5^1)^{1e}$	14	653.9 (28)	−39.1 (60)		555.6 *	−28 *
$(\nu_5^1)^{1f}$	14	654.3 (26)	−46.4 (55)	14	555.6 (26)	−49.8 (58)
$(2\nu_5^2)^{2e/f}$	14	655.0 (76)		14	551.7 (76)	
$(3\nu_5^3)^{3e/f}$	14	654.6 (47)		14	548.6 (47)	
$(4\nu_5^4)^{4e/f}$	14	644.9 (28)		14	546.9 (28)	
$(5\nu_5^5)^{5e/f}$	14	640.8 (19)		14	535.5 (19)	
$(6\nu_5^6)^{6e/f}$	14	634.4 (12)		14	530.3 (12)	
$(7\nu_5^7)^{7e/f}$	14	627.74 (91)		14	523.85 (91)	
$(8\nu_5^8)^{8e/f}$	14	621.08 (70)		14	518.61 (70)	
$(9\nu_5^9)^{9e/f}$	14	614.73 (55)		17	515.76 (95)	
$(10\nu_5^{10})^{10e/f}$	14	608.67 (44)		14	508.60 (44)	
$(2\nu_5^0)^{0e}$	14	665.6 (88)		15	556 (10)	
$(3\nu_5^1)^{1e}$		649.5 *	−43 *	14	553.3 (25)	−26.5 (55)
$(3\nu_5^1)^{1f}$	14	649.5 (48)	−43 (10)	14	552.4 (32)	−47.6 (79)
$(4\nu_5^2)^{2e}$	15	660.5 (88)			546.7 *	
$(4\nu_5^2)^{2f}$	15	658.5 (88)			546.7 *	
$(5\nu_5^3)^{3e/f}$	15	648.3 (56)		14	542.1 (47)	
$(6\nu_5^4)^{4e/f}$	14	643.5 (28)		14	525.9 (32)	
$(7\nu_5^5)^{5e/f}$	14	634.6 (18)		14	530.2 (15)	
$(8\nu_5^6)^{6e/f}$	14	628.1 (12)		14	525.3 (12)	
$(9\nu_5^7)^{7e/f}$	14	621.24 (91)		14	519.15 (91)	
$(10\nu_5^8)^{8e/f}$	14	614.52 (70)		20	512.2 (19)	
$(4\nu_5^0)^{0e}$	14	650.1 (88)		14	546.5 (88)	
$(5\nu_5^1)^{1e}$	14	638.0 (41)	−56.4 (87)	14	547.7 (33)	−29.9 (75)
$(5\nu_5^1)^{1f}$	14	638.5 (34)	−52.3 (71)		547.7 *	−49 *
$(6\nu_5^2)^{2e}$	17	620 (12)		17	552 (12)	
$(6\nu_5^2)^{2f}$	17	657 (12)		17	552 (12)	
$(7\nu_5^3)^{3e/f}$	14	640.7 (47)		14	535.5 (47)	
$(8\nu_5^4)^{4e/f}$	14	635.8 (28)		15	531.8 (34)	
$(9\nu_5^5)^{5e/f}$	14	627.1 (18)		14	524.2 (18)	
$(10\nu_5^6)^{6e/f}$	14	621.5 (12)		14	520.2 (12)	
$(6\nu_5^0)^{0e}$	14	636.6 (88)		14	534.4 (88)	
$(8\nu_5^2)^{2e}$	15	638.8 (88)		14	534.3 (76)	
$(8\nu_5^2)^{2f}$	15	630.2 (88)		14	528.7 (76)	
$(9\nu_5^3)^{3e/f}$	18	637.3 (88)		14	531.7 (47)	
$(10\nu_5^4)^{4e/f}$	16	628.7 (40)		18	513.8 (55)	

* Abgeschätzt. Siehe Text.

ausgegangen, die den in Abschnitt 4.2.3 besprochenen Linienlisten entnommen wurden, und die Kopplungskonstante mittels des eigens zu diesem Zweck geschriebenen, kleinen interaktiven Programms quad32 angepaßt². Berücksichtigt wurden hierbei immer nur die vier Komponenten mit $\Delta F = +1$, da diese in dem untersuchten Frequenzbereich weit mehr als 99 % der Intensität eines Übergangs auf sich vereinen. Wie in Abbildung 6.10 gezeigt, war diese Vorgehensweise jedoch für Übergänge mit $|k| = 1$ insofern problematisch, als die Aufspaltung der beiden Komponenten

²Die Quelltexte sämtlicher im Rahmen der vorliegenden Dissertation neu geschriebenen oder modifizierten Programme sind auf der beigefügten *Compact Disc* zu finden.

mit $F = J + \frac{3}{2}$ und $F = J + \frac{1}{2}$ sowie der beiden Komponenten mit $F = J - \frac{1}{2}$ und $F = J - \frac{3}{2}$ im Übersichtsspektrum jeweils gerade nicht mehr aufgelöst war. Daher wurde das Spektrum in der Umgebung der betreffenden Übergänge bei einem reduzierten Modulationshub von 100 kHz und einem niedrigerem Druck von rund $0.3 \cdot 10^{-2}$ mbar erneut aufgezeichnet, wobei mit einer Schrittweite von 10 kHz jeweils vier Einzelmessungen gemittelt wurden. Unter diesen Bedingungen kamen die Linienprofile der einzelnen Komponenten eines Übergangs einem GAUSS-Profil schon recht nahe, und damit konnte jetzt zur Bestimmung von Kopplungskonstanten das Programm fitquad eingesetzt werden. Exemplarisch ist das Resultat einer solchen Analyse in Abbildung 6.11 dargestellt. Eine Zusammenfassung aller für die Serien, für die Subzustände der beiden Isotopomere $^{79}\text{BrCNO}$ und $^{81}\text{BrCNO}$ bestimmten Kopplungskonstanten ist in Tabelle 6.2 aufgeführt, wo gleichzeitig auch die untere Rotationsquantenzahl des zur Bestimmung verwendeten Übergangs angegeben ist. Für diejenigen Subzustände, für die keine Kopplungskonstante bestimmt werden konnte, ist stattdessen ein abgeschätzter Wert aufgeführt. In diesem Zusammenhang sei noch darauf hingewiesen, daß die Kopplungskonstante eines Subzustands eindeutig mit der spektroskopischen Rotationskonstante korreliert ist: Je größer die Rotationskonstante ist, sprich je stärker abgewinkelt die effektive Geometrie wird, desto kleiner wird die Kopplungskonstante. Hierauf wird in Kapitel 12 noch zurückzukommen sein.

Den Linienlisten wurden nun anschließend die Frequenzen der Komponenten jedes erkennbar aufgespaltenen Übergangs einer Serie entnommen und mit der zugehörigen, in Tabelle 6.2 aufgeführten Kopplungskonstante die Mittelfrequenzen berechnet. Zum diesen Zweck wurde für jede Serie ein Arbeitsblatt mit dem Tabellen-Kalkulationsprogramm Excel³ angelegt, die alle auf der beigefügten *Compact Disc* im Verzeichnis *Frequency* abgespeichert sind. Gegen diese Vorgehensweise kann man einwenden, daß die Kopplungskonstante auch von der Rotationsquantenzahl abhängig ist. Diese Abhängigkeit ist jedoch gering genug, um für die Berechnung der Mittelfrequenzen vernachlässigt werden zu können. Ein tatsächliches Probleme stellten hingegen diejenigen Übergänge dar, bei denen eine Aufspaltung gerade nicht mehr aufgelöst war. Diese Übergänge wurden daher bei der späteren Anpassung spektroskopischer Konstanten nicht berücksichtigt.

Die für jede Serie erhaltenen Mittelfrequenzen wurden nun noch aus den Linienlisten um die Übergangsfrequenzen sämtlicher nicht mehr erkennbar aufgespaltenen Übergänge ergänzt und die Frequenzen mit den jeweiligen Kalibrationsfunktionen, die in Tabelle 4.3 zusammengefaßt sind, korrigiert. Abschließend wurden unter Verwendung des Programms linc96 für jede Serie spektroskopische Konstanten bestimmt. Außer den bereits angesprochenen Übergängen, bei denen eine Aufspaltung durch Kernquadrupol-Wechselwirkung gerade nicht mehr aufgelöst war, wurden hierbei auch diejenigen Übergänge nicht berücksichtigt, bei denen eine Aufspaltung durch *l*-Typ-Resonanz gerade noch nicht aufgelöst war. Die letztlich erhaltenen spektroskopischen Konstanten sind in Tabelle 6.3 und 6.4 aufgeführt. Eine Zusammenstellung aller experimentellen Übergangsfrequenzen mit deren Abweichung von der jeweils berechneten Übergangsfrequenz kann Anhang C entnommen werden.

Die in Tabelle 6.3 und 6.4 angegebenen Standardabweichungen σ decken sich weitgehend mit der in Kapitel 4 zu 10 kHz abgeschätzten Unsicherheit einer experimentellen Übergangsfrequenz. Ein Asterix hinter einer Standardabweichung deutet an, daß die betreffende Serie stark gestört ist, was als sicheres Indiz für zufällige Resonanzen gewertet werden kann. Bei der Anpassung spek-

³Microsoft Excel, Version 5.0

Tabelle 6.3 Spektroskopische Konstanten für $^{79}\text{BrCNO}$ in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung, angepaßt nach Gleichung (1.11).

Subzustand	B_{ps}/MHz	D_{ps}/Hz	$H_{\text{ps}}/\mu\text{Hz}$	L_{ps}/nHz	σ/Hz
Grund	1 739.930 056 (77)	339.870 (38)	757.4 (54)		9.4
$(\nu_5^1)^{1e}$	1 743.917 684 (72)	267.950 (35)	485.9 (49)		8.8
$(\nu_5^1)^{1f}$	1 749.437 299 (84)	306.612 (43)	640.9 (62)		10.2
$(2\nu_5^2)^{2e}$	1 754.267 79 (27)	269.12 (24)	952 (83)	−46.4 (93)	17.7
$(2\nu_5^2)^{2f}$	1 754.263 53 (27)	262.26 (23)	−155 (81)	34.3 (91)	17.3
$(3\nu_5^3)^{3e/f}$	1 761.764 27 (11)	258.536 (59)	334.8 (85)		13.8
$(4\nu_5^4)^{4e/f}$	1 769.042 618 (75)	255.321 (37)	299.0 (53)		8.2
$(5\nu_5^5)^{5e/f}$	1 776.098 245 (77)	254.760 (41)	287.3 (62)		9.0
$(6\nu_5^6)^{6e/f}$	1 782.953 487 (62)	255.782 (33)	264.0 (50)		7.2
$(7\nu_5^7)^{7e/f}$	1 789.634 376 (65)	258.176 (35)	262.0 (53)		7.6
$(8\nu_5^8)^{8e/f}$	1 796.164 107 (81)	261.560 (43)	249.5 (64)		9.5
$(9\nu_5^9)^{9e/f}$	1 802.562 859 (96)	265.941 (52)	237.6 (81)		10.9
$(10\nu_5^{10})^{10e/f}$	1 808.847 980 (98)	271.526 (54)	219.0 (84)		10.5
$(2\nu_5^0)^{0e}$	1 736.490 309 (94)	195.945 (47)	1 056.7 (65)		11.4
$(3\nu_5^1)^{1e}$	1 747.381 71 (11)	205.701 (52)	448.2 (68)		8.1
$(3\nu_5^1)^{1f}$	1 753.484 03 (10)	231.939 (53)	603.0 (77)		12.8
$(4\nu_5^2)^{2e}$	1 760.516 60 (15)	250.684 (77)	69 (10)		15.3
$(4\nu_5^2)^{2f}$	1 760.516 66 (13)	226.515 (66)	410.6 (92)		13.2
$(5\nu_5^3)^{3e}$	1 769.173 93 (15)	241.633 (89)	179 (12)		14.4
$(5\nu_5^3)^{3f}$	1 769.174 38 (13)	242.231 (80)	392 (11)		12.9
$(6\nu_5^4)^{4e/f}$	1 777.070 972 (84)	245.488 (43)	246.4 (63)		8.9
$(7\nu_5^5)^{5e/f}$	1 784.483 43 (10)	249.527 (56)	243.6 (84)		12.7
$(8\nu_5^6)^{6e/f}$	1 791.553 44 (10)	253.841 (58)	233.4 (85)		12.1
$(9\nu_5^7)^{7e/f}$	1 798.365 419 (64)	258.619 (35)	243.9 (51)		7.1
$(10\nu_5^8)^{8e/f}$	1 804.974 455 (65)	263.661 (35)	227.6 (53)		7.1
$(4\nu_5^0)^{0e}$	1 751.331 95 (10)	120.370 (54)	133.2 (78)		12.9
$(5\nu_5^1)^{1e}$	1 757.657 812 (97)	168.516 (49)	296.9 (71)		11.4
$(5\nu_5^1)^{1f}$	1 765.107 396 (96)	188.814 (50)	247.6 (72)		11.1
$(6\nu_5^2)^{2e}$	1 770.487 980 (82)	282.120 (42)	−75.2 (59)		9.1
$(6\nu_5^2)^{2f}$	1 770.487 22 (11)	198.091 (60)	315.7 (86)		13.3
$(7\nu_5^3)^{3e}$	1 778.789 36 (13)	240.702 (64)	−137.0 (91)		13.2
$(7\nu_5^3)^{3f}$	1 778.788 80 (13)	240.625 (60)	436.1 (82)		12.8
$(8\nu_5^4)^{4e/f}$	1 786.518 60 (14)	246.064 (73)	175 (10)		14.4
$(9\nu_5^5)^{5e/f}$	1 793.809 57 (26)	251.39 (40)	−1 250 (180)		8.4 *
$(10\nu_5^6)^{6e/f}$	1 800.341 59 (20)	301.39 (23)	−5 419 (77)		9.9 *
$(6\nu_5^0)^{0e}$	1 766.356 18 (10)	92.403 (56)	382.2 (82)		12.9
$(8\nu_5^2)^{2e}$	1 781.682 43 (16)	378.35 (12)	−879 (27)		12.3 *
$(8\nu_5^2)^{2f}$	1 781.681 03 (28)	184.61 (30)	−418 (97)		13.8 *
$(9\nu_5^3)^{3e}$	1 789.320 63 (17)	258.97 (16)	−783 (59)	−48.0 (68)	10.8
$(9\nu_5^3)^{3f}$	1 789.319 43 (10)	258.057 (49)	963.5 (68)		9.3
$(10\nu_5^4)^{4e/f}$	1 796.562 77 (55)	257.34 (32)	−773 (62)		13.6 *

* Gestört. Siehe Text.

troscopischer Konstanten wurde in diesen Fällen versucht, nur weitgehend ungestörte Übergänge zu berücksichtigen. Zur Illustration sei auf Abbildung 6.12 verwiesen. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch, daß es trotz intensiven Bemühens für keines der beiden Isotopomere gelang, Serien zu identifizieren, die den Subzuständen $(7\nu_5^1)^{1e}$ und $(7\nu_5^1)^{1f}$ hätten zugeordnet werden können, so daß davon auszugehen ist, daß gerade diese Serien ganz massiv gestört sind.

Tabelle 6.4 Spektroskopische Konstanten für $^{81}\text{BrCNO}$ in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung, angepaßt nach Gleichung (1.11).

Subzustand	B_{ps}/MHz	D_{ps}/Hz	$H_{\text{ps}}/\mu\text{Hz}$	L_{ps}/nHz	σ/Hz
Grund	1 726.961 767 (79)	335.045 (39)	736.2 (55)		9.4
$(\nu_5^1)^{1e}$	1 730.936 803 (78)	264.342 (38)	475.8 (54)		9.3
$(\nu_5^1)^{1f}$	1 736.378 936 (73)	302.226 (36)	629.8 (50)		8.7
$(2\nu_5^2)^{2e}$	1 741.191 32 (22)	265.09 (19)	847 (65)	−36.0 (71)	14.6
$(2\nu_5^2)^{2f}$	1 741.187 16 (26)	258.43 (22)	−200 (75)	37.0 (82)	16.7
$(3\nu_5^3)^{3e/f}$	1 748.632 565 (95)	254.808 (49)	311.4 (71)		11.4
$(4\nu_5^4)^{4e/f}$	1 755.857 123 (75)	251.615 (37)	279.8 (54)		8.4
$(5\nu_5^5)^{5e/f}$	1 762.861 050 (64)	251.149 (33)	278.6 (48)		7.7
$(6\nu_5^6)^{6e/f}$	1 769.665 937 (90)	252.192 (46)	262.7 (67)		10.8
$(7\nu_5^7)^{7e/f}$	1 776.297 618 (72)	254.523 (39)	256.6 (60)		8.3
$(8\nu_5^8)^{8e/f}$	1 782.779 269 (71)	257.855 (37)	248.3 (56)		8.3
$(9\nu_5^9)^{9e/f}$	1 789.131 052 (75)	262.246 (39)	242.7 (59)		8.9
$(10\nu_5^{10})^{10e/f}$	1 795.369 63 (11)	267.613 (63)	207.0 (97)		11.8
$(2\nu_5^0)^{0e}$	1 723.550 74 (12)	193.412 (63)	1 040.5 (87)		14.6
$(3\nu_5^1)^{1e}$	1 734.381 356 (74)	203.116 (37)	453.4 (52)		8.8
$(3\nu_5^1)^{1f}$	1 740.397 830 (85)	228.687 (43)	586.0 (62)		9.8
$(4\nu_5^2)^{2e}$	1 747.397 609 (79)	247.010 (38)	78.1 (53)		7.4
$(4\nu_5^2)^{2f}$	1 747.397 10 (13)	223.245 (61)	380.0 (81)		9.8
$(5\nu_5^3)^{3e}$	1 755.989 41 (15)	238.079 (87)	159 (12)		15.1
$(5\nu_5^3)^{3f}$	1 755.989 93 (12)	238.722 (70)	374.3 (97)		12.0
$(6\nu_5^4)^{4e/f}$	1 763.826 87 (10)	241.934 (52)	236.1 (74)		11.3
$(7\nu_5^5)^{5e/f}$	1 771.183 827 (64)	246.010 (33)	240.6 (48)		7.7
$(8\nu_5^6)^{6e/f}$	1 778.200 662 (91)	250.353 (50)	248.3 (74)		10.2
$(9\nu_5^7)^{7e/f}$	1 784.961 146 (68)	254.886 (35)	234.7 (53)		8.1
$(10\nu_5^8)^{8e/f}$	1 791.520 40 (11)	259.797 (63)	211.1 (93)		13.3
$(4\nu_5^0)^{0e}$	1 738.275 812 (82)	118.991 (41)	122.7 (57)		9.9
$(5\nu_5^1)^{1e}$	1 744.582 257 (60)	166.388 (30)	284.9 (44)		7.2
$(5\nu_5^1)^{1f}$	1 751.926 55 (12)	186.289 (61)	240.9 (87)		13.9
$(6\nu_5^2)^{2e}$	1 757.292 220 (99)	277.390 (50)	−67.0 (71)		11.0
$(6\nu_5^2)^{2f}$	1 757.291 402 (99)	195.542 (50)	312.6 (71)		11.1
$(7\nu_5^3)^{3e}$	1 765.530 810 (99)	237.114 (49)	−134.7 (68)		10.4
$(7\nu_5^3)^{3f}$	1 765.530 28 (11)	237.067 (56)	421.7 (75)		12.4
$(8\nu_5^4)^{4e/f}$	1 773.201 38 (10)	242.439 (51)	166.8 (74)		10.0
$(9\nu_5^5)^{5e/f}$	1 780.437 94 (42)	247.25 (80)	−2 070 (470)		7.7 *
$(10\nu_5^6)^{6e/f}$	1 786.979 35 (27)	290.29 (30)	−3 860 (100)		12.7 *
$(6\nu_5^0)^{0e}$	1 753.187 27 (14)	92.100 (70)	366 (10)		16.1
$(8\nu_5^2)^{2e}$	1 768.385 94 (11)	372.453 (60)	−1 053.7 (94)		12.4 *
$(8\nu_5^2)^{2f}$	1 768.384 71 (23)	183.57 (24)	−709 (79)		11.7 *
$(9\nu_5^3)^{3e}$	1 775.978 02 (22)	254.86 (21)	−786 (80)	−40.3 (93)	13.4
$(9\nu_5^3)^{3f}$	1 775.976 75 (11)	254.056 (55)	952.7 (81)		10.0
$(10\nu_5^4)^{4e/f}$	1 783.174 30 (39)	255.79 (26)	−402 (52)		14.5 *

* Gestört. Siehe Text.

Als Resonanzpartner der höher angeregten Zustände der BrCN-Knickschwingung ν_5 kommen hier nur die ersten angeregten Zustände der CNO-Knickschwingung ν_4 um 450 cm^{-1} und der BrC-Streckschwingung ν_3 um 500 cm^{-1} sowie die zugehörigen Kombinationszustände $\nu_4 + n\nu_5$ und $\nu_3 + n\nu_5$ in Betracht, und so läßt sich auch erklären, weswegen die zugehörigen Serien wie eingangs angesprochen bisher noch nicht identifiziert werden konnten.

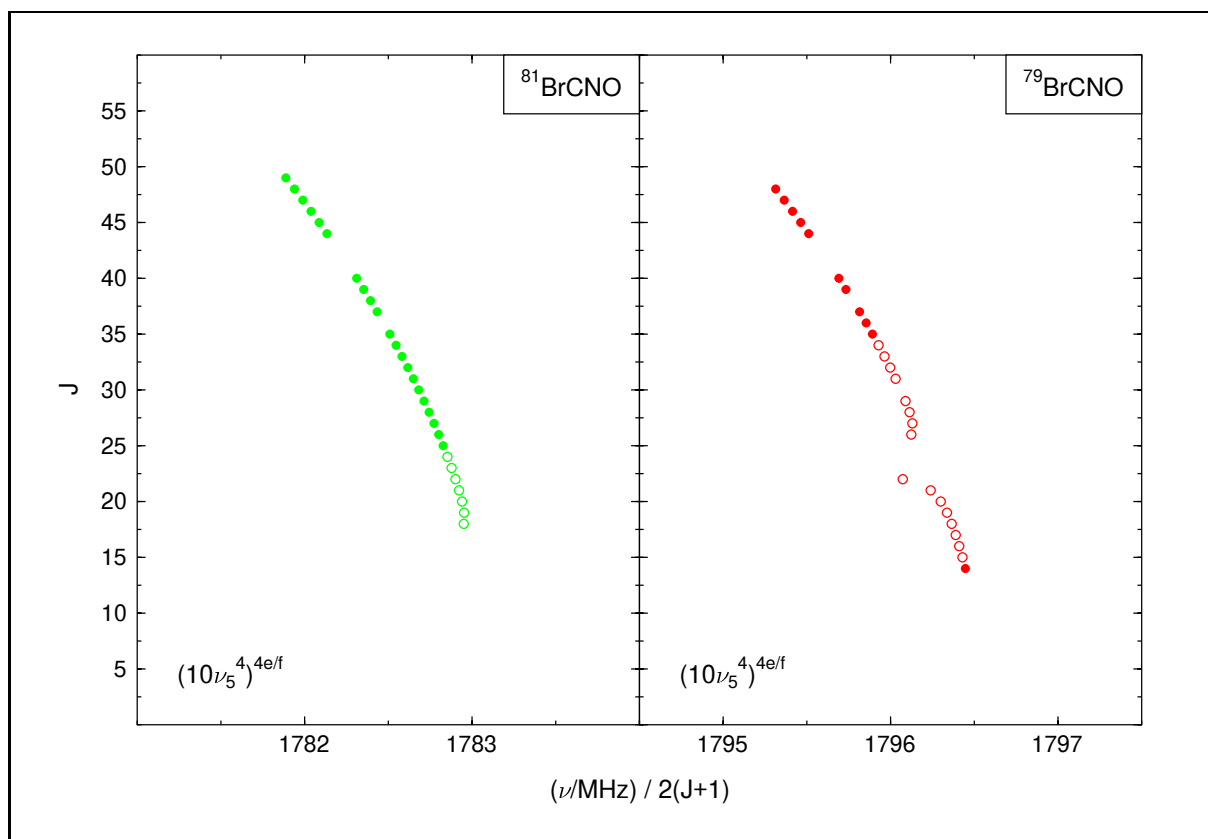


Abbildung 6.12 FORTRAT-Diagramm der Subzustände $(10\nu_5^4)^{4e/f}$ von $^{79}\text{BrCNO}$ und $^{81}\text{BrCNO}$. Beide Serien sind stark gestört, weswegen für die Anpassung spektroskopischer Konstanten nur die mit vollen Kreisen symbolisierten a -Typ-Rotationsübergänge verwendet wurden.

An dieser Stelle kann nun auch auf die Vibrationsabhängigkeit der l -Typ-Verdopplungskonstante zurückgekommen werden: In Tabelle 6.5 sind die l -Typ-Verdopplungskonstanten q_5 im ersten, dritten und fünften angeregten Zustand der BrCN-Knickschwingung ν_5 zusammengestellt, wie sie sich nach Gleichung 3.109 aus den spektroskopischen Rotationskonstanten berechnen lassen.

Tabelle 6.5 Die l -Typ-Verdopplungskonstanten von BrCNO in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung.

ν_5	$q_5 (^{79}\text{BrCNO})$	$q_{5(\text{rel})}$	$q_5 (^{81}\text{BrCNO})$	$q_{5(\text{rel})}$
1	5.519 62 (11) MHz	1.000	5.442 13 (11) MHz	1.000
3	3.051 16 (07) MHz	0.553	3.008 237 (56) MHz	0.553
5	2.483 195 (45) MHz	0.450	2.448 10 (04) MHz	0.450

Wie in Abschnitt 3.5.2 dargelegt, sollte die l -Typ-Verdopplungskonstante q_t einer zweidimensionalen Knickschwingung ν_t in einem linearen Molekül eine echte, also vibrationsunabhängige Konstante sein. Beschreibt man demhingegen ein gewinkeltes, ein fast prolates Molekül rein formal als lineares Molekül mit einer zweidimensionalen Knickschwingung ν_t , so wird die l -Typ-Verdopplungskonstante q_t näherungsweise antiproportional zu $\nu_t + 1$. Wie in Abbildung 6.13 illustriert, liegt nun das für die l -Typ-Verdopplungskonstante q_5 der BrCN-Knickschwingung ν_5 im BrCNO gefundene Verhalten offenbar zwischen beiden Extremen, jedoch deutlich näher am Grenzfall eines gewinkelten, eines fast prolates Moleküls.

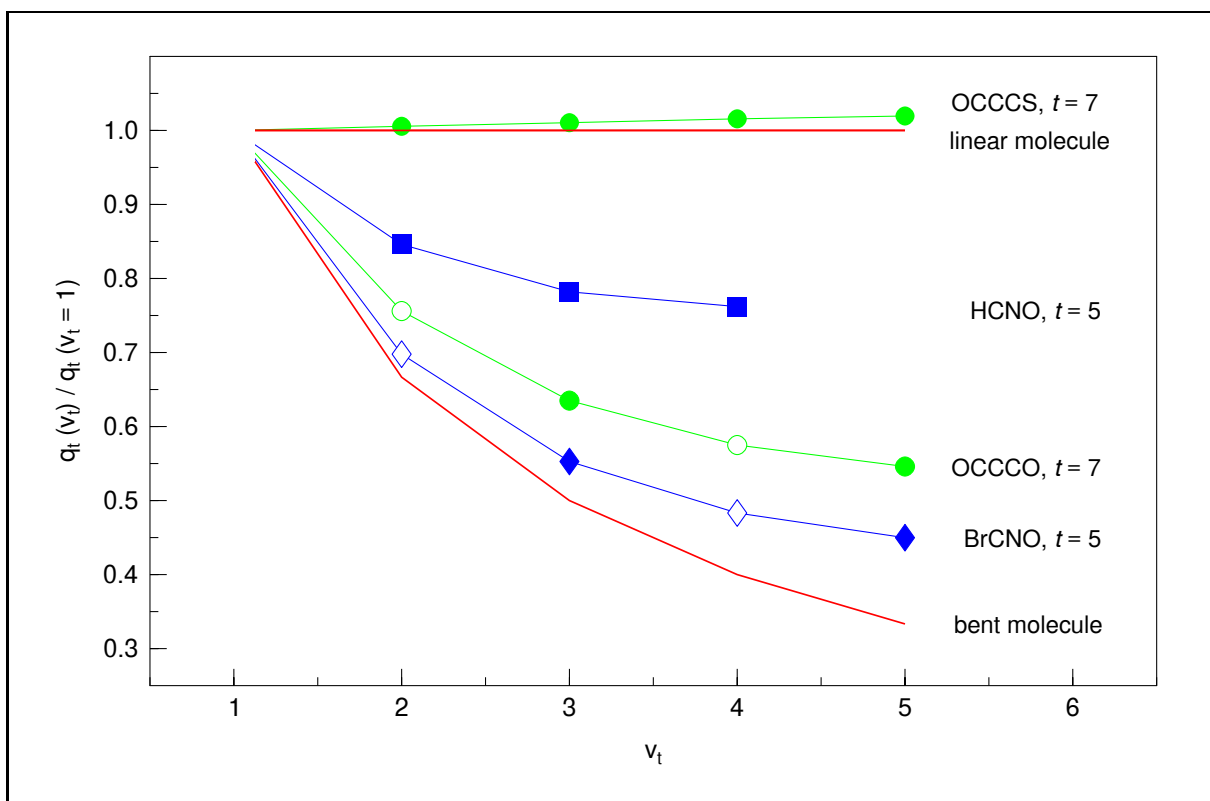


Abbildung 6.13 Die l -Typ-Verdopplungskonstanten einiger quasilinearer Moleküle in angeregten Zuständen ihrer anharmonischen Knickschwingung I. Eingetragen sind jeweils l -Typ-Verdopplungskonstanten *relativ* zur l -Typ-Verdopplungskonstante im ersten angeregten Zustand. Die offenen Symbole kennzeichnen abgeschätzte Werte.

Zusätzlich in Abbildung 6.13 aufgenommen sind auch die l -Typ-Verdopplungskonstanten q_t der CCC-Knickschwingung ν_7 von OC_3O nach VANDER AUWERA, JOHNS und POLYANSKI [10], der CCC-Knickschwingung ν_7 von OC_3S nach WAGENER, M. WINNEWISSER und BELLINI [14] und der HCN-Knickschwingung ν_5 von HCNO nach B. P. WINNEWISSER *et al.* [15]. Hieraus geht eindeutig hervor, daß Bromfulminat BrCNO nicht nur deutlich „gewinkelter“ ist als die Knallsäure HCNO, sondern auch noch etwas „gewinkelter“ als Kohlenstoffsuboxid OC_3O .

6.5.2 Analyse nach dem konventionellen Ansatz

Ungeachtet des letztgenannten Befundes ist es aber ganz offensichtlich aussichtslos, die beobachteten a -Typ-Rotationsübergänge von BrCNO im Grundzustand und in angeregten Zuständen der extrem anharmonischen BrCN-Knickschwingung mit dem konventionellen Modell eines gewinkelten, eines fast prolatischen Moleküls analysieren zu wollen. So beinhaltet der in Abschnitt 3.2.3 vorgestellte S-reduzierte Hamilton-Operator für einen gegebenen Vibrationszustand einen Term $D_{Jk} J(J+1)k^2$, der eine quadratische Abhängigkeit der spektroskopischen Rotationskonstanten in den verschiedenen Subzuständen vom Betrag der Quantenzahl k impliziert. Tatsächlich findet man aber wie in Abbildung 6.9 gezeigt eine im wesentlichen lineare Abhängigkeit.

Entsprechendes gilt auch für eine Analyse der a -Typ-Rotationsübergänge von BrCNO mit dem konventionellen Modell eines linearen Moleküls. In dem in Abschnitt 3.3.2 vorgestellten effektiven Hamilton-Operator ist die Abhängigkeit der spektroskopischen Rotationskonstanten in den

verschiedenen Subzuständen vom Betrag der Quantenzahl k für einen gegebenen Vibrationszustand in dem Ausdruck $[B_v + d_{Jk}k^2 + h_{Jk}k^4]$ erfaßt⁴, der wiederum eine im wesentlichen quadratische Abhängigkeit impliziert. In der Tat findet man jetzt aber eine relativ irreguläre Abhängigkeit, in der jedoch wieder lineare Beiträge zu dominieren scheinen.

Vor diesem Hintergrund wurde nun der effektive Hamilton-Operator eines linearen Moleküls dergestalt „aufgeweicht“, daß eine beliebige Abhängigkeit der spektroskopischen Rotationskonstanten in den verschiedenen Subzuständen eines gegebenen Vibrationszustands vom Betrag der Quantenzahl k zugelassen wird. Zu diesem Zweck wurde nunmehr für Subzustände mit gleichem Betrag der Quantenzahl k jeweils ein eigener Satz von Konstanten definiert. Die Diagonalelemente bekommen damit die Form:

$$\langle k | \hat{H} | k \rangle = G_{v,|k|} + B_{v,|k|}f(k, k) - D_{v,|k|}f(k, k)^2 + H_{v,|k|}f(k, k)^3, \quad (6.1)$$

und entsprechend lauten die Außerdiagonalelemente der rotatorischen l -Typ-Aufspaltung:

$$\begin{aligned} \langle k-2 | \hat{H} | k \rangle = & \frac{1}{4}[q_{v,|k|} + q_{v,|k|}^J J(J+1) + q_{v,|k|}^{JJ} J^2(J+1)^2] \\ & \cdot \sqrt{(v_t - k + 2)(v_t + k)} f(k-2, k). \end{aligned} \quad (6.2)$$

Für die Funktionen $f(k, k)$ und $f(k-2, k)$ gelten weiterhin die Definitionen aus Gleichung (3.83). Der so erhaltene effektive Hamilton-Operator stellt somit gleichsam einen Mittelweg zwischen dem ursprünglichen Hamilton-Operator und einfachen Reihenentwicklungen dar.

Zur Anpassung der Konstanten dieses effektiven Hamilton-Operators an beobachtete Übergangsfrequenzen wurde in der Programmiersprache C ein komplett neues Programm geschrieben, das Programm qlinc97x5, das bis zu fünf Vibrationszustände gleichzeitig behandeln kann. Dieses Programm wurde zunächst anhand von *a*-Typ-Rotationsübergängen des linearen Moleküls OC₃S getestet, die bereits zuvor mit dem ursprünglichen Hamilton-Operator analysiert worden waren, wie er in den Programmen der linc-Familie umgesetzt ist. Die hierbei erhaltenen Ergebnisse waren in der Tat weitestgehend vergleichbar.

Der Versuch, Konstanten auch an die beobachteten Übergangsfrequenzen der *a*-Typ-Rotationsübergänge von BrCNO anzupassen, schlug allerdings fehl. Zwar traten jetzt erwartungsgemäß keine Probleme durch die stark ausgeprägte Abhängigkeit der Übergangsfrequenzen vom Betrag der Quantenzahl k , also von der Drehimpuls-Komponente in Richtung der Molekülachse mehr auf, jedoch gelang es in keinem Fall, die Aufspaltung der *a*-Typ-Rotationsübergänge in Subzuständen mit $|k| \geq 2$ durch l -Typ-Resonanz zufriedenstellend zu beschreiben. Rückblickend ist diese Unzulänglichkeit jedoch auch nicht weiter überraschend, denn wie bereits in Abschnitt 3.5 eingehend dargelegt, geht die l -Typ-Resonanz in einem linearen Molekül keineswegs unmittelbar in die k_a -Typ-Resonanz in einem gewinkelten, in einem fast prolaten Molekül über: Bleibt man in der Terminologie eines linearen Moleküls, so erfolgt die Aufspaltung der Niveaus der Subzustände $(2\nu_t^2)^{2e/f}$ bei l -Typ-Resonanz durch Resonanz mit den Niveaus des Subzustands $(2\nu_t^0)^{0e}$, bei k_a -Typ-Resonanz hingegen durch Resonanz mit den Niveaus des Schwingungsgrundzustands. Die Aufspaltung der *a*-Typ-Rotationsübergänge von BrCNO in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung wird nun weder durch den einen noch durch den anderen Grenzfall adäquat beschrieben, vielmehr liegen vergleichsweise schwache, hybridartige Resonanzen vor. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die in Tabelle 6.3 und 6.4 aufgeführten spektroskopischen Zentrifugalverzerrungskonstanten D_{ps} in den Subzuständen $(2\nu_5^2)^{2e}$ und $(2\nu_5^2)^{2f}$

⁴Terme wie $2D_v J(J+1)k^2$ können hier in guter Näherung vernachlässigt werden.

sehr ähnlich sind, obwohl sowohl l -Typ-Resonanz als auch k_a -Typ-Resonanz insbesondere diese Konstanten beeinflussen sollten.

6.6 Literaturverzeichnis

- [1] C. W. GILLIES, J. Z. GILLIES, H. LICHAU, B. P. WINNEWISSER, AND M. WINNEWISSER, **Gas Phase Detection of the Unstable Halofulminate BrCNO by Millimeter Wave Spectroscopy**, *Chem. Phys. Lett.* **285**, 391–397 (1998).
- [2] J. M. BROWN, J. T. HOUGEN, K.-P. HUBER, J. W. C. JOHNS, I. KOPP, H. LEFEBVRE-BRION, A. J. MERER, D. A. RAMSAY, J. ROSTAS, AND R. N. ZARE, **The Labeling of Parity Doublet Levels in Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **55**, 500–503 (1975).
- [3] G. MAIER UND J. H. TELES, **Isolierung und Photoisomerisierung von einfach substituierten Nitriloxiden**, *Angew. Chem.* **99**, 152–153 (1987).
- [4] J. H. TELES, **Matrixspektroskopische Untersuchungen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1988).
- [5] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Gas-Phase Generation of the Unstable BrCNO Molecule and Its Stable Dibromofuroxan Dimer. HeI Photoelectron, Photoionization Mass Spectroscopy, Mid-Infrared, and *ab initio* Studies**, *J. Phys. Chem.* **99**, 6401–6409 (1995).
- [6] P. F. BERNATH, *persönliche Mitteilung* (1997).
- [7] C. W. GILLIES, *persönliche Mitteilung* (1997).
- [8] E. G. E. JAHNGEN, JR. AND E. F. ROSSOMANDO, **The Synthesis of Hadacidin: Sodium Cyanoborohyride Reduction of α -Oximinoic Acids**, *Synth. Commun.* **12**, 601–606 (1982).
- [9] P. A. WADE, J. F. BEREZNAK, B. A. PALFEY, P. J. CARROLL, W. P. DAILEY, AND S. SIVASUBRAMANIAN, **Diastereofacial Selectivity Studies on 3-Alkenyl-4,5-diphenyl-4,5-dihydroisoxazoles**, *J. Org. Chem.* **55**, 3045–3051 (1990).
- [10] J. VANDER AUWERA, J. W. C. JOHNS, AND O. L. POLYANSKY, **The Far Infrared Spectrum of C₃O₂**, *J. Chem. Phys.* **95**, 2299–2316 (1991).
- [11] K. YAMADA AND M. WINNEWISSER, **The α -Type Rotational Spectrum of HNCS in the Excited Bending States**, *J. Mol. Spectrosc.* **72**, 484–501 (1978).
- [12] M. A. KING, H. W. KROTO, AND B. M. LANDSBERG, **Microwave Spectrum of the Quasilinear Molecule Cyanogen Isothiocyanate (NCNCS)**, *J. Mol. Spectrosc.* **113**, 1–20 (1985).
- [13] J. PREUSSER, **Computerunterstützte Millimeterwellenspektroskopie an kleinen linearen Molekülen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1994).
- [14] V. WAGENER, M. WINNEWISSER, AND M. BELLINI, **The Low-Lying Bending Vibration System ν_7 of OCCCS Observed at Doppler-Limited Resolution**, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 425–438 (1996).
- [15] B. P. WINNEWISSER, M. WINNEWISSER, C. W. MATHEWS, AND K. M. T. YAMADA, **The Rotational Spectrum of HCNO in Excited Bending Combination States**, *J. Mol. Spectrosc.* **126**, 460–479 (1987).

Kapitel 7

DAS α -TYP-ROTATIONSSPEKTRUM VON CHLORFULMINAT

Nachdem für die BrCN-Knickschwingung im Bromfulminat BrCNO eine hochgradig quasilineare Natur etabliert werden konnte, stellte sich unmittelbar die Frage nach dem Verhalten der ClCN-Knickschwingung im Chlorfulminat ClCNO. Bereits zu diesem Zeitpunkt schien es naheliegend, die im Vergleich zur HCN-Knickschwingung in der Knallsäure HCNO drastisch erhöhte Barriere zur Linearität für die BrCN-Knickschwingung im BrCNO den π -Donor-Eigenschaften des Brom-Atoms zuzuschreiben¹, und mithin wäre für die ClCN-Knickschwingung im ClCNO eine nochmals deutlich erhöhte Barriere zur Linearität zu erwarten. Mit anderen Worten, ClCNO sollte merklich „gewinkelter“ sein als BrCNO. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde mit einem nahezu identischen experimentellen Aufbau auch das α -Typ-Rotationsspektrum von ClCNO im Millimeterwellen-Bereich untersucht.

Am Anfang dieses Kapitels steht wieder eine eingehendere Darstellung aller bisherigen spektroskopischen Arbeiten, und danach werden die Präparation des als Pyrolysevorläufer verwendeten Dichlorformoxims Cl₂CNOH und die Aufzeichnung des Spektrums beschrieben. Den Hauptteil dieses Kapitels bilden dann wieder die qualitative Interpretation und die quantitative Analyse des Spektrums.

Die im letzten Kapitel eingeführte Nomenklatur wird auch hier beibehalten; zusätzlich wird an einigen Stellen die durch $l = |l_4 + l_5|$ gegebene Quantenzahl l verwendet.

7.1 Ausgangslage und bisherige Arbeiten

Anders als im Fall von Bromfulminat BrCNO konnten aufgrund einer noch deutlich geringeren Stabilität bislang lediglich niedrigaufgelöste Spektren von Chlorfulminat ClCNO aufgenommen werden. Ein Versuch zur Aufnahme eines hochaufgelösten Infrarot-Spektrums in der Arbeitsgruppe von BERNATH blieb weitgehend erfolglos [1].

7.1.1 Niedrigauflösende Spektroskopie am Chlorfulminat

Nach der bereits im vorangegangenen Kapitel angesprochenen Charakterisierung von ClCNO in einer Argon-Matrix bei 10 K mittels niedrigauflösender Infrarot-Spektroskopie durch MAIER und

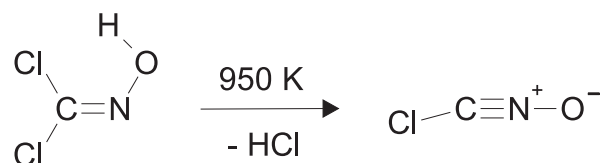
¹Siehe hierzu Kapitel 12.

TELES [2, 3] wurden erste spektroskopische Untersuchungen in der Gasphase 1997 wieder von PASINSZKI und WESTWOOD durchgeführt [4]. Die aus dem niedrigaufgelösten Infrarot-Spektrum von ClCNO gewonnenen Erkenntnisse deckten sich weitgehend mit den aus dem niedrigaufgelösten Infrarot-Spektrum von BrCNO gewonnenen: Auch hier konnten wieder nur die Bandensysteme der symmetrischen und der antisymmetrischen CNO-Streckschwingung identifiziert werden, und wieder unterschieden sich die ermittelten Übergangswellenzahlen mit 2219 cm^{-1} für die antisymmetrische CNO-Streckschwingung und 1343 cm^{-1} für die symmetrische CNO-Streckschwingung merklich von den in der Matrix beobachteten, wie sie in Tabelle 6.1 angegeben sind. Ebenso zeigte das Bandensystem der antisymmetrischen CNO-Streckschwingung wieder eine sehr komplexe Struktur, wohingegen im Bandensystem der symmetrischen CNO-Streckschwingung wieder ein *P*-Zweig-Bereich mit einem Maximum bei 1336 cm^{-1} und ein *R*-Zweig-Bereich mit einem Maximum bei 1350 cm^{-1} unterschieden werden konnten, was wieder einer mehr oder weniger linearen Struktur mit einer tiefliegenden ClCN-Knickschwingung zugeschrieben wurde. Aufgrund vergleichsweise hoher Konzentrationen an diversen Verunreinigungen, neben Kohlendioxid CO_2 vor allem Knallsäure HCNO, Isocyansäure HNCO und Chlorcyanid ClCN, war das Photoelektronen-Spektrum diesmal hingegen nur sehr bedingt aufschlußreich [4].

Die Resultate der von PASINSZKI und WESTWOOD durchgeführten *ab initio* -Berechnungen zur Gleichgewichtsgeometrie von ClCNO stimmten in ihrer Tendenz mit denen zur Gleichgewichtsgeometrie von BrCNO überein, wenngleich die Barriere zur Linearität bei vergleichbaren Basisätzen und Methoden generell merklich höher lag [4]. Die vielleicht zuverlässigste Rechnung, durchgeführt auf QCISD(T)/6-311G(2d) -Niveau, erbrachte eine Barriere zur Linearität von 296 cm^{-1} und einen ClCN-Winkel von 146.9° .

7.2 Präparation des Pyrolysevorläufers

Ganz analog der Synthese von Bromfulminat BrCNO wurde Chlorfulminat ClCNO durch Gasphasenpyrolyse von Dichlorformoxim (Phosgenoxim) Cl_2CNOH synthetisiert:

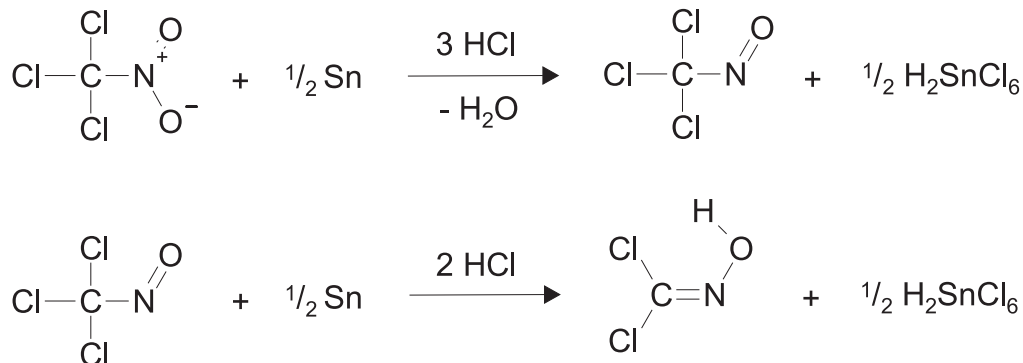


In diesem Abschnitt soll wieder die Synthese des Pyrolysevorläufers durch die Reduktion von Trichlornitromethan mit Zinn-Pulver beschrieben werden, bevor im nächsten Abschnitt näher auf die Pyrolysebedingungen eingegangen wird. Insgesamt wurde die Präparation in einer Vielzahl von Ansätzen nach jeweils leicht modifizierten Verfahren durchgeführt, von denen sich die hier vorgestellte Variante schließlich als die zweckmäßigste erwiesen hat.

7.2.1 Darstellung von Dichlorformoxim (Phosgenoxim)

In Anlehnung an die Vorschrift von GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, DYMOWSKI und SCHMIDT [5] wurden in einem Dreihalskolben 50 ml konzentrierte Salzsäure vorgelegt und der Kolben im Ethanolbad auf etwa -15°C abgekühlt. Unter Rühren wurden dann zunächst portionsweise 25 ml Diethylether eingebracht und nach erneutem Erkalten 10.0 ml (100 mmol) Trichlornitro-

methan zugegeben. In kleinen Mengen wurden dann unter intensivem Rühren innerhalb von rund 90 min insgesamt 12.0 g (100 mmol) Zinn-Pulver zugegeben, wobei die Temperatur im Kolben zwischen -10 und 0°C gehalten wurde. Im Verlauf der stark exothermen Reaktion verfärbte sich die Lösung wohl unter Bildung der Nitroso-Verbindung zunächst intensiv blau und wurde erst nach vollständiger Zugabe des Zinn-Pulvers wieder fast farblos:



Zu der erhaltenen Lösung wurden nun nochmals 25 ml Diethylether sowie 100 ml Eiswasser zugesetzt und die etherische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde noch zweimal mit jeweils 50 ml Diethylether gewaschen, so daß insgesamt rund 150 ml einer etherischen Lösung erhalten wurden. Diese wurde mit 50 ml Eiswasser gewaschen und über Nacht mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abtrennen des Trockenmittels wurde der Ether im Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von etwa 55°C weitgehend abdestilliert.

Die Rückstände von jeweils drei Präparationen nach obigem Muster wurden zu einem Gesamtvolumen von rund 80 ml vereinigt und zur Reinigung im Wasserstrahlvakuum bei einer Außentemperatur von 75°C in ein eisgekühltes U-Rohr umdestilliert. Hierbei wurde ein farbloses, noch stark etherhaltiges Produkt erhalten, das bei 0°C zu rund 30 %, bei -35°C hingegen zu rund 80 % kristallisierte. Die Substanz wurde in einen kleineren Rundkolben umgefüllt und der anhaftende Diethylether weitestgehend entfernt. Hierzu wurde der Kolben über ein regelbares Ventil an eine Hochvakuum-Apparatur angeschlossen und bei nur geringfügig geöffnetem Ventil über etliche Stunden auf die eisgekühlte Substanz gepumpt, bis ein vollkommen trocken aussehender, rein weißer Feststoff erhalten wurde.

7.3 Aufzeichnung des Millimeterwellen-Spektrums von ClCNO

Wie im Fall von Bromfulminat BrCNO, so bot sich auch im Fall von Chlorfulminat ClCNO die Aufzeichnung des α -Typ-Rotationsspektrums im Millimeterwellen-Bereich mit einer freistehenden Absorptionzelle als vorteilhafteste Möglichkeit zur Charakterisierung des Moleküls mittels hochauflösender Spektroskopie an. In diesem Abschnitt ist wiederum vorrangig der „chemische“ Aspekt des Experiments zu diskutieren, nachdem der „physikalische Aspekt“ bereits ausführlich in Kapitel 4 dargelegt worden ist.

7.3.1 Konzeption des Experiments

Da auch diesmal wieder der einfachen Pyrolyse gegenüber der Reaktion von Dichlorformoxim Cl_2CNOH mit Quecksilber(II)oxid bei leicht erhöhter Temperatur [4] der Vorzug gegeben wurde, wurde der experimentelle Aufbau zur Aufzeichnung des Millimeterwellen-Spektrums von Chlor-

fulminat ClCNO praktisch unverändert von der Aufzeichnung des Millimeterwellen-Spektrums von Bromfulminat BrCNO beibehalten. Anzumerken ist lediglich, daß für sämtliche Messungen der längere, geschlossene Röhrenofen verwendet wurde.

7.3.2 Durchführung der Messungen

Da für ClCNO eine noch deutlich höhere Reaktivität vermutet wurde als für BrCNO, wurde auch hier grundsätzlich bei größtmöglicher Flußgeschwindigkeit mit vollständig geöffnetem Drehventil zum Vakuum-System gearbeitet. Der Vorläufer wurde diesmal auf Eistemperatur gekühlt, der Druck am Zellenausgang sowohl für die Messungen zwischen 52 und 119 GHz als auch für die Messungen zwischen 159 und 179 GHz und zwischen 210 und 230 GHz mit dem YOUNG-Hahn auf etwa $0.9 \cdot 10^{-2}$ mbar eingeregelt. Die optimale Pyrolysetemperatur lag bei etwa 680 °C, also nur geringfügig oberhalb der für BrCNO gefundenen Temperatur von etwa 660 °C. Offenbar bedingt durch die höhere Reaktivität von ClCNO wurden jedoch deutlich größere Mengen an Chlorcyanid ClCN gebildet als Bromcyanid BrCN bei der Synthese von BrCNO. Weitere wichtige Nebenprodukte waren wieder Isocyansäure HNCO und Knallsäure HCNO. Auffällig war weiterhin, daß das Pyrolyserohr bei der Darstellung von ClCNO sehr viel schneller vergiftet wurde als bei der Darstellung von BrCNO: Bereits nach einem Meßtag war die Signalintensität, die Ausbeute an ClCNO mitunter bereits auf die Hälfte zurückgegangen, so daß das Pyrolyserohr täglich nach der im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Prozedur gereinigt werden mußte.

7.4 Qualitative Interpretation des Spektrums

Wie bereits die Aufzeichnung des Übersichtsspektrums von Bromfulminat BrCNO, so erfolgte auch die Aufzeichnung des Übersichtsspektrums von Chlorfulminat ClCNO im Verlauf von mehreren Kampagnen, die jeweils einige Wochen in Anspruch nahmen. Bedingt durch technische Probleme zogen sich diese Kampagnen diesmal sogar über deutlich mehr als ein ganzes Jahr hin. Damit mußte auch hier die Interpretation des Spektrums in mehreren Stufen erfolgen.

7.4.1 Identifikation und Zuordnung der Übergänge

Das Spektrum der Pyrolyseprodukte von Dichlorformoxim Cl₂CNOH wurde zunächst mit dem AM-MSP 2 zwischen 77 und 119 GHz aufgezeichnet. Wie Abbildung 7.1 zu entnehmen, konnten hierbei verglichen mit den Pyrolyseprodukten von Dibromformoxim Br₂CNOH zwar nicht ganz so dichte, dafür aber noch etwas intensivere Spektren erhalten werden. Abermals konnte nur eine relativ kleine Anzahl von Rotationsübergängen den oben genannten Nebenprodukten der Pyrolyse, also Chlorcyanid ClCN, Isocyansäure HNCO und Knallsäure HCNO zugeordnet werden, und mithin war wieder die weitaus überwiegende Mehrzahl der Rotationsübergänge dem gesuchten Halogenfulminat, dem Chlorfulminat ClCNO zuzuordnen. Dementsprechend ließen sich in der Tat wieder unmittelbar eine Vielzahl von Serien von α -Typ-Rotationsübergängen der beiden mit Abstand häufigsten Isotopomere, des Isotopomers ³⁵ClCNO (74.24 %) und des Isotopomers ³⁷ClCNO (23.98 %) identifizieren. Bezogen auf die Rotationskonstante, die für ClCNO durch das kleinere Trägheitsmoment erheblich größer ist als für BrCNO, sind die α -Typ-Rotationsspektren beider Halogenfulminate damit offenbar ähnlich dicht. Bereits dieser Befund ließ vermuten, daß es sich beim ClCNO nicht wie ursprünglich angenommen im wesentlichen um ein gewinkeltes, ein fast prolates Molekül handelt, sondern vielmehr ebenfalls um ein hochgradig quasilineares Mo-

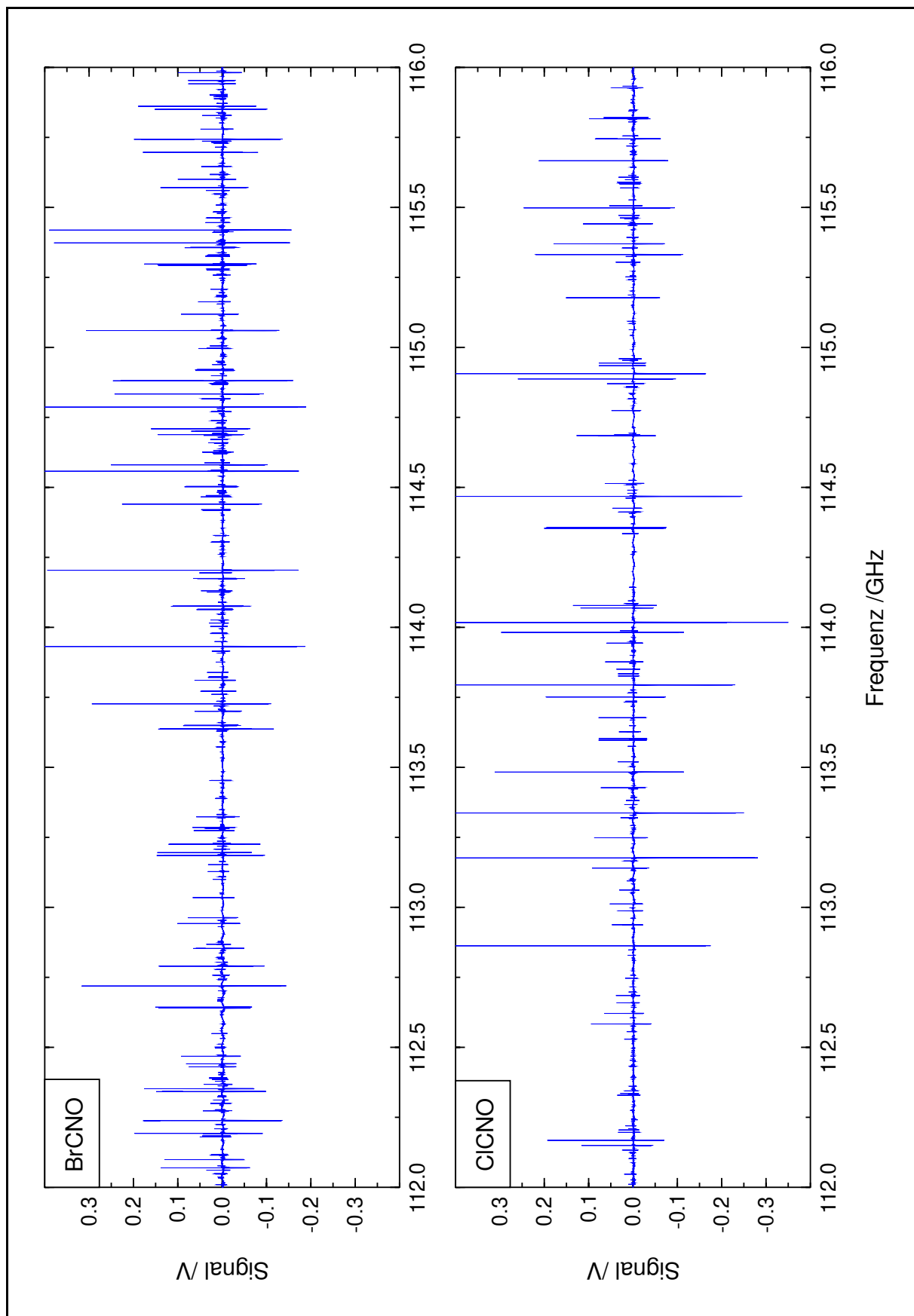


Abbildung 7.1 Übersichtsspektren von BrCNO und ClCNO zwischen 112 und 116 GHz. Beide Spektren wurden im Abstand von einigen Wochen unter fast identischen Bedingungen aufgezeichnet.

lekül mit einer extrem anharmonischen und daher tiefliegenden XCN-Knickschwingung. Bei einer ersten Analyse der gefundenen Serien von α -Typ-Rotationsübergängen zeigte sich darüber hinaus, daß die intensivsten Serien der beiden Isotopomere $^{35}\text{ClCNO}$ und $^{37}\text{ClCNO}$ jeweils ein ganz ähnliches Muster bilden wie in Abbildung 6.4 für die intensivsten Serien der beiden Isotopomere $^{79}\text{BrCNO}$ und $^{81}\text{BrCNO}$ gezeigt, und somit war es naheliegend, die später getroffene Zuordnung dieser Serien zu den einzelnen Subzuständen der tiefliegenden BrCN-Knickschwingung im BrCNO ganz analog auch für die tiefliegende ClCN-Knickschwingung im ClCNO zu übernehmen.

Nachdem das Spektrum von ClCNO mit dem AM-MSP 1 schließlich auch bis hinunter zu 52 GHz aufgezeichnet worden war, konnte diese vorläufige Zuordnung dann wieder anhand der Abhängigkeit der Kernquadrupol-Aufspaltung von der Quantenzahl k , von der Drehimpuls-Komponente in Richtung der Molekülachse bestätigt werden, denn bedingt durch eine Kernspinquantenzahl von $\frac{3}{2}$ besitzen auch der ^{35}Cl -Kern und der ^{37}Cl -Kern analog dem ^{79}Br -Kern und dem ^{81}Br -Kern ein von Null verschiedenes Kernquadrupol-Moment. Wie aus einem Vergleich von Abbildung 7.2 mit Abbildung 6.5 hervorgeht, waren jedoch die niedrigsten und am stärksten aufgespaltenen Übergänge der einzelnen Serien beim ClCNO trotz niedrigerer Rotationsquantenzahlen deutlich schwächer aufgespalten als beim BrCNO, da die Kopplungskonstanten mit rund -80 MHz für ^{35}Cl und rund -65 MHz für ^{37}Cl betragslich fast eine Größenordnung kleiner sind. Insbesondere die Unterscheidung zwischen $k = 0$ und $|k| = 1$ war in den mit dem üblichen Modulationshub von 250 kHz aufgezeichneten Spektren sehr unsicher, konnte jedoch anhand der zusätzlich mit einem reduzierten Modulationshub von 150 kHz aufgezeichneten Spektren² mit hinreichender Sicherheit getroffen werden. Zur Illustration sei in diesem Zusammenhang wieder auf Abbildung 7.2 verwiesen. Auf dieser Grundlage konnten schließlich auch eine größere Anzahl von weniger intensiven Serien zu diversen höher angeregten Subzuständen der tiefliegenden ClCN-Knickschwingung zugeordnet werden.

7.4.2 ClCNO als weiteres hochgradig quasilineares Molekül

Ein erster Eindruck von der so erhaltenen Zuordnung kann aus dem Spektrum in Abbildung 7.3 gewonnen werden. In Abbildung 7.4 ist die Zuordnung exemplarisch für $^{35}\text{ClCNO}$ wieder in Form eines FORTRAT-Diagramms zusammengefaßt, wobei jedoch die am höchsten angeregten Subzustände aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht mehr berücksichtigt sind. Wie gehabt folgen die Farbgebung der Serien und die Bezeichnung der zugehörigen Subzustände wieder der Terminologie eines linearen Moleküls: Die Indizierung der Subzustände erfolgt in der Form $v_5^{|l_5|}$, Serien des gleichen Vibrationszustands einer zweidimensionalen ClCN-Knickschwingung sind in der gleichen Farbe dargestellt. Analog entspricht die Untergliederung des FORTRAT-Diagramms in drei Diagramme mit $k_a = |l_5|$ wieder der Terminologie eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls: Das obere Diagramm entspricht dem Grundzustand, das mittlere dem ersten angeregten Zustand und das untere dem zweiten angeregten Zustand einer eindimensionalen ClCN-Knickschwingung.

Wie implizit bereits angedeutet, ist die für angeregte Zustände der ClCN-Knickschwingung im ClCNO gefundene Satellitenstruktur offensichtlich sehr ähnlich der für angeregte Zustände der BrCN-Knickschwingung im BrCNO gefundenen Satellitenstruktur, die in Abbildung 6.9 illustriert ist. Auch hier ist die spektroskopische Rotationskonstante im Subzustand $(2\nu_5^0)^{0e}$ deutlich kleiner als diejenige im Schwingungsgrundzustand, sind die spektroskopischen Rotationskonstan-

²Siehe hierzu Abschnitt 4.2.2.

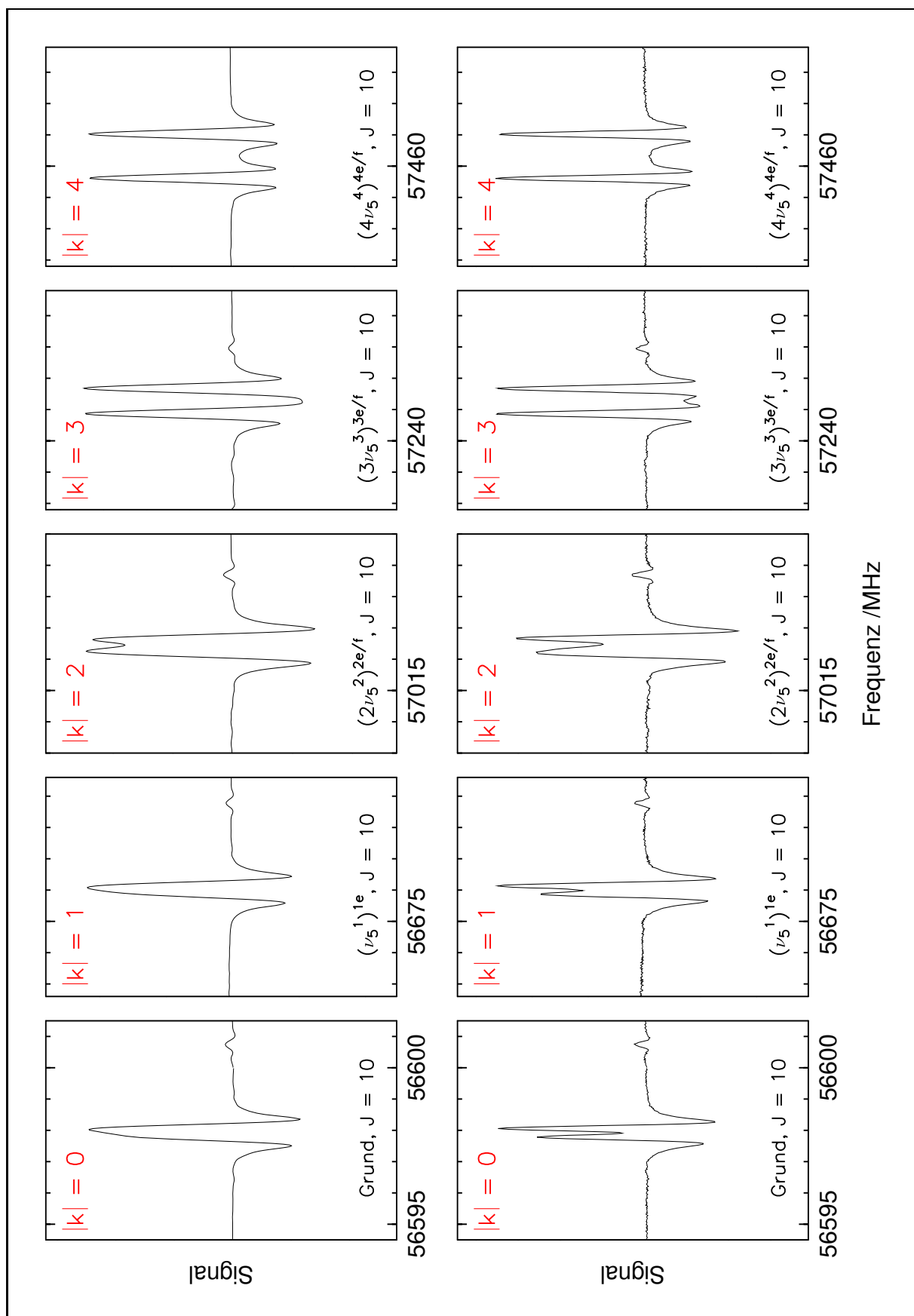


Abbildung 7.2 Kernquadrupol-Aufspaltung für einige Übergänge von $^{35}\text{ClCNO}$; mit J ist auch hier jeweils die Rotationsquantenzahl des unteren Niveaus gemeint. Die oberen, geglätteten Spektren wurden mit einem Modulationshub von 250 kHz gemessen, wohingegen die unteren, ungeglätteten Spektren mit einem reduzierten Modulationshub von 150 kHz gemessen wurden.

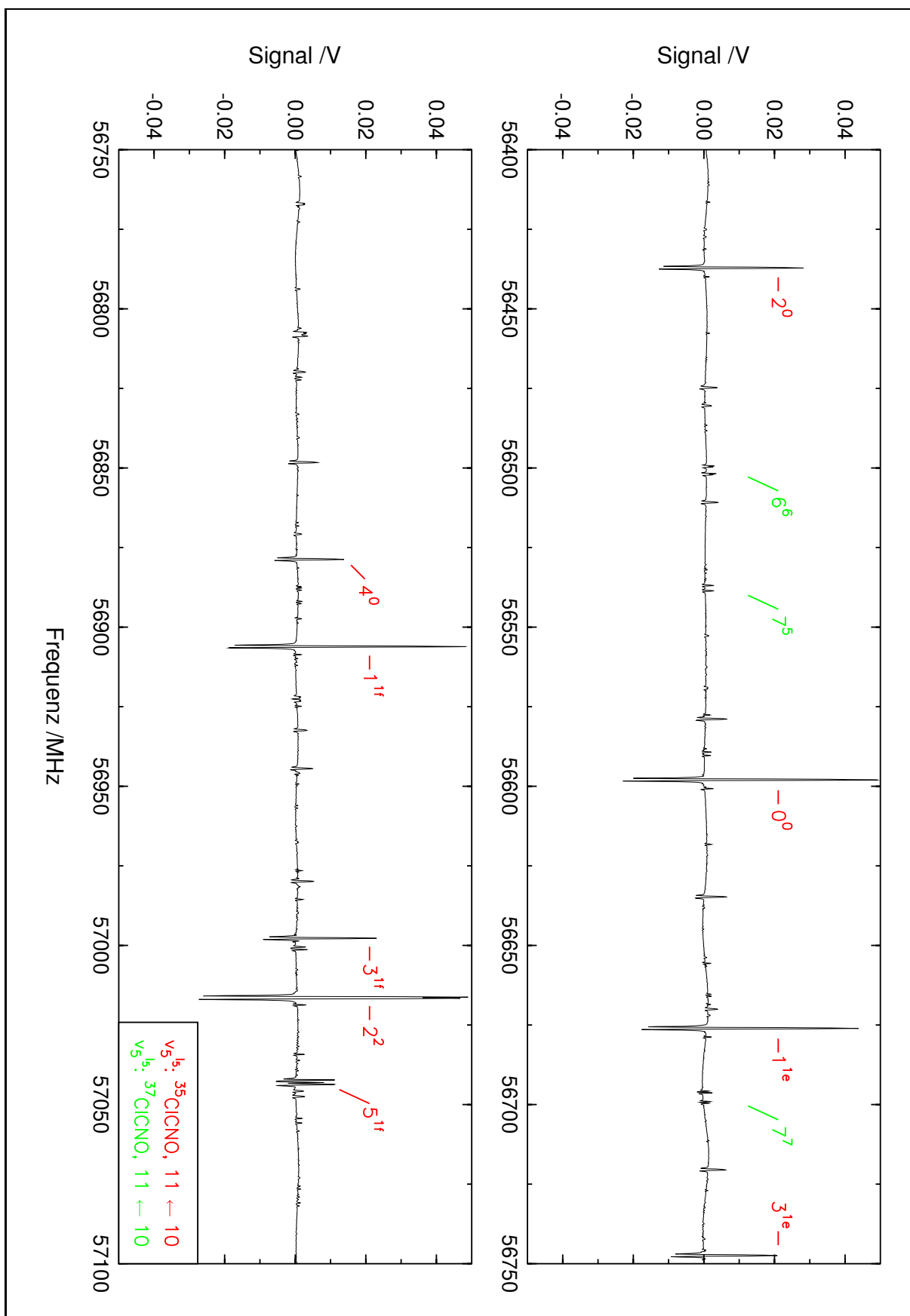


Abbildung 7.3 Übersichtsspektrum von ClCNO um 56.75 GHz I. Zugeordnete α -Typ-Rotationsübergänge von $^{35}\text{ClCNO}$ sind rot, zugeordnete α -Typ-Rotationsübergänge von $^{37}\text{ClCNO}$ grün markiert, wobei die beiden Satellitenstrukturen bereits um mehr als 1.3 GHz gegeneinander verschoben sind.

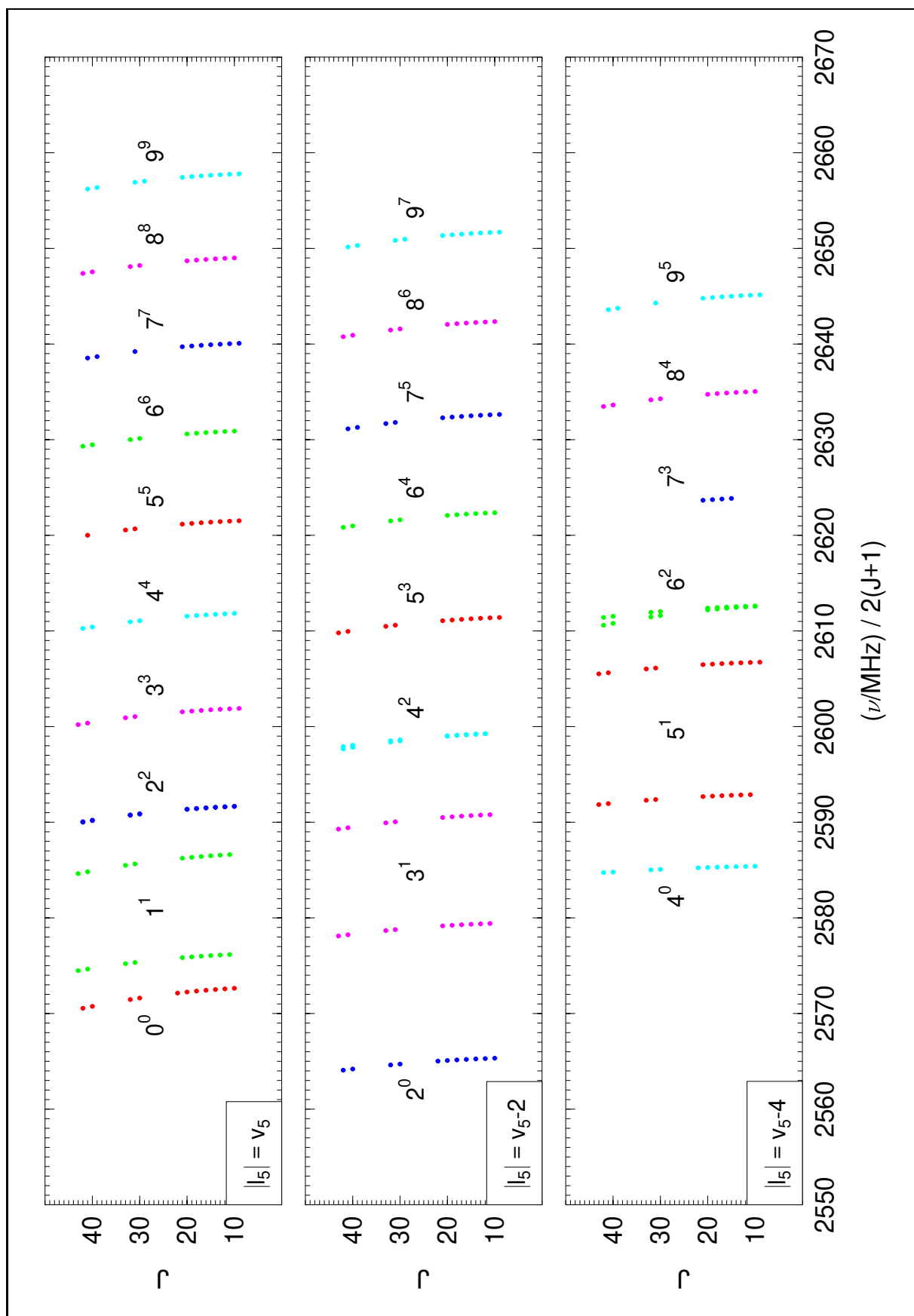


Abbildung 7.4 FORTRAT-Diagramm von $^{35}\text{ClCNO}$ in angeregten Zuständen der ClCN-Knickschwingung. Wiederum bezeichnet die Basis die Quantenzahl v_5 einer zweidimensionalen ClCN-Knickschwingung, der Exponent den Betrag $|l_5|$ der Quantenzahl des schwingungsinduzierten Drehimpulses.

ten in beiden Subzuständen $(3\nu_5^1)^{1e/f}$ kleiner als diejenige in den Subzuständen $(2\nu_5^2)^{2e/f}$. Damit bestätigt sich die bereits eingangs geäußerte Vermutung, daß es sich beim ClCNO analog dem BrCNO ebenfalls um ein hochgradig quasilineares Molekül mit einer extrem anharmonischen XCN-Knickschwingung handelt. Bei näherem Hinsehen scheinen beim ClCNO die Abweichungen von der Satellitenstruktur eines linearen Moleküls noch geringfügig ausgeprägter zu sein als beim BrCNO. Zu einer quantitativeren Charakterisierung mußten jedoch zunächst wieder exakte spektroskopische Konstanten bestimmt werden. Bevor hierauf aber näher eingegangen wird, soll zunächst noch die Zuordnung einiger weiterer Serien von a -Typ-Rotationsübergängen besprochen werden.

7.4.3 Kombinationszustände von Knickschwingungen

Zusätzlich zu den für $^{35}\text{ClCNO}$ und $^{37}\text{ClCNO}$ in angeregten Zuständen der ausgesprochen anharmonischen ClCN-Knickschwingung erhaltenen Satellitenstrukturen konnte für beide Isotopomere noch ein weiteres charakteristisches Muster von Serien von a -Typ-Rotationsübergängen identifiziert werden. Für $^{35}\text{ClCNO}$ sind die niedrigsten beobachteten Übergänge der ersten Serien in Abbildung 7.5 dargestellt. Neben den aus der Kernquadrupol-Aufspaltung abgeleiteten Beträgen der Quantenzahlen k der Drehimpuls-Komponente in Richtung der Molekülachse ist jeweils auch die Vibrationsenergie des zugehörigen Subzustands angegeben. Zur Ableitung der aufgeführten Energien wurde jeweils für verschiedene a -Typ-Rotationsübergänge einer Serie die Intensität relativ zu dem entsprechenden a -Typ-Rotationsübergang im Schwingungsgrundzustand bestimmt, darüber die relative Population abgeschätzt und schließlich unter Annahme einer BOLTZMANN-Verteilung auf die Vibrationsenergie zurückgerechnet. Hierbei zeigte sich jedoch, daß die relativen Intensitäten insbesondere in den weiter von der Serie des Schwingungsgrundzustands entfernten Serien von Rotationsquantenzahl zu Rotationsquantenzahl erheblichen Schwankungen unterliegen, bedingt einerseits durch die stark frequenzabhängige Ausgangsleistung des Oszillators und andererseits durch die nicht völlig konstanten Fluß- und Pyrolysebedingungen. Der statistische Fehler einer derart bestimmten Vibrationsenergie lag daher im allgemeinen um $\pm 20\text{ cm}^{-1}$.

Nach den Ergebnissen der bereits oben erwähnten *ab initio* -Berechnungen von PASINSZKI und WESTWOOD [4], die in Tabelle 7.1 zusammengefaßt sind, war es naheliegend, diese Serien in der Terminologie eines linearen Moleküls dem ersten angeregten Zustand der CNO-Knickschwingung ν_4 und den zugehörigen Kombinationszuständen, den Zuständen $\nu_4 + n\nu_5$ zuzuordnen. Da sowohl

Tabelle 7.1 Harmonische Schwingungswellenzahlen von ClCNO, berechnet auf B3LYP/cc-pVTZ -Niveau und auf QCISD/6-311G(2d) -Niveau (Ref. [4]) sowie auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (diese Arbeit).

		B3LYP	QCISD			MP2
ν_1	$\nu(\text{CNO})_s$	2456 cm^{-1}	2458 cm^{-1}	ν_1^b	$\nu(\text{CNO})_s$	2343 cm^{-1}
ν_2	$\nu(\text{CNO})_{as}$	1373 cm^{-1}	1330 cm^{-1}	ν_2^b	$\nu(\text{CNO})_{as}$	1450 cm^{-1}
ν_3	$\nu(\text{ClC})$	626 cm^{-1}	613 cm^{-1}	ν_3^b	$\nu(\text{ClC})$	699 cm^{-1}
ν_4	$\delta(\text{CNO})$	466 cm^{-1}	470 cm^{-1}	ν_4^b	$\delta(\text{CNO})$	477 cm^{-1}
ν_5	$\delta(\text{ClCN})$	16 cm^{-1}	32 cm^{-1}	ν_5^b	$\delta(\text{ClCN})$	209 cm^{-1}
				ν_6^b	$\tau(\text{CNO})$	473 cm^{-1}

auf B3LYP/cc-pVTZ -Niveau als auch auf QCISD/6-311G(2d) -Niveau eine lineare Gleichge-

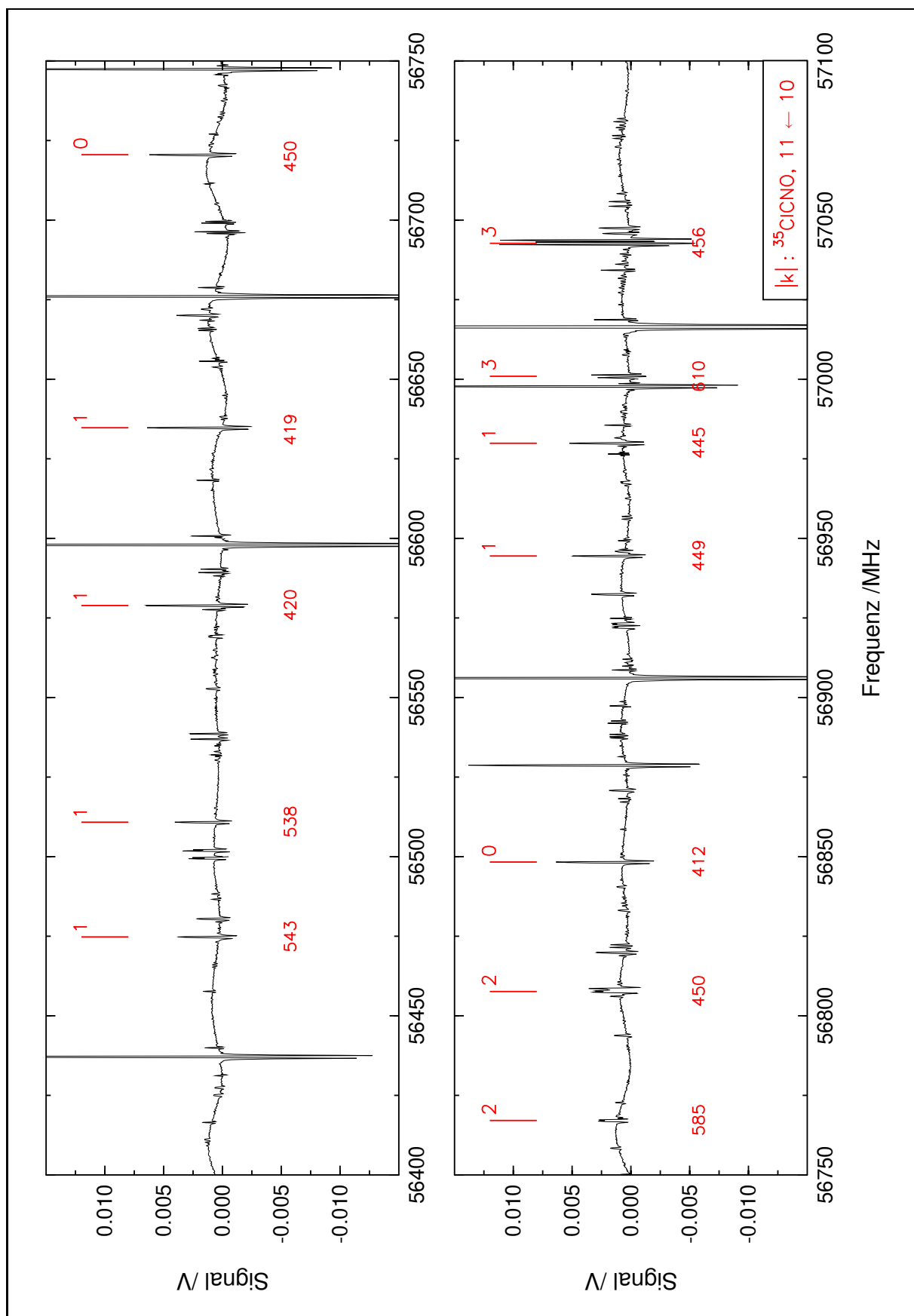


Abbildung 7.5 Übersichtsspektrum von ClCNO um 56.75 GHz II. Für die zusätzlich identifizierten α -Typ-Rotationsübergänge von ${}^{35}\text{ClCNO}$ ist oberhalb der Basislinie der Betrag der Quantenzahl k angegeben, unterhalb der Basislinie das Wellenzahlenäquivalent der zugehörigen Vibrationsenergie in cm^{-1} . Zur Zuordnung der intensiven α -Typ-Rotationsübergänge siehe Abbildung 7.3.

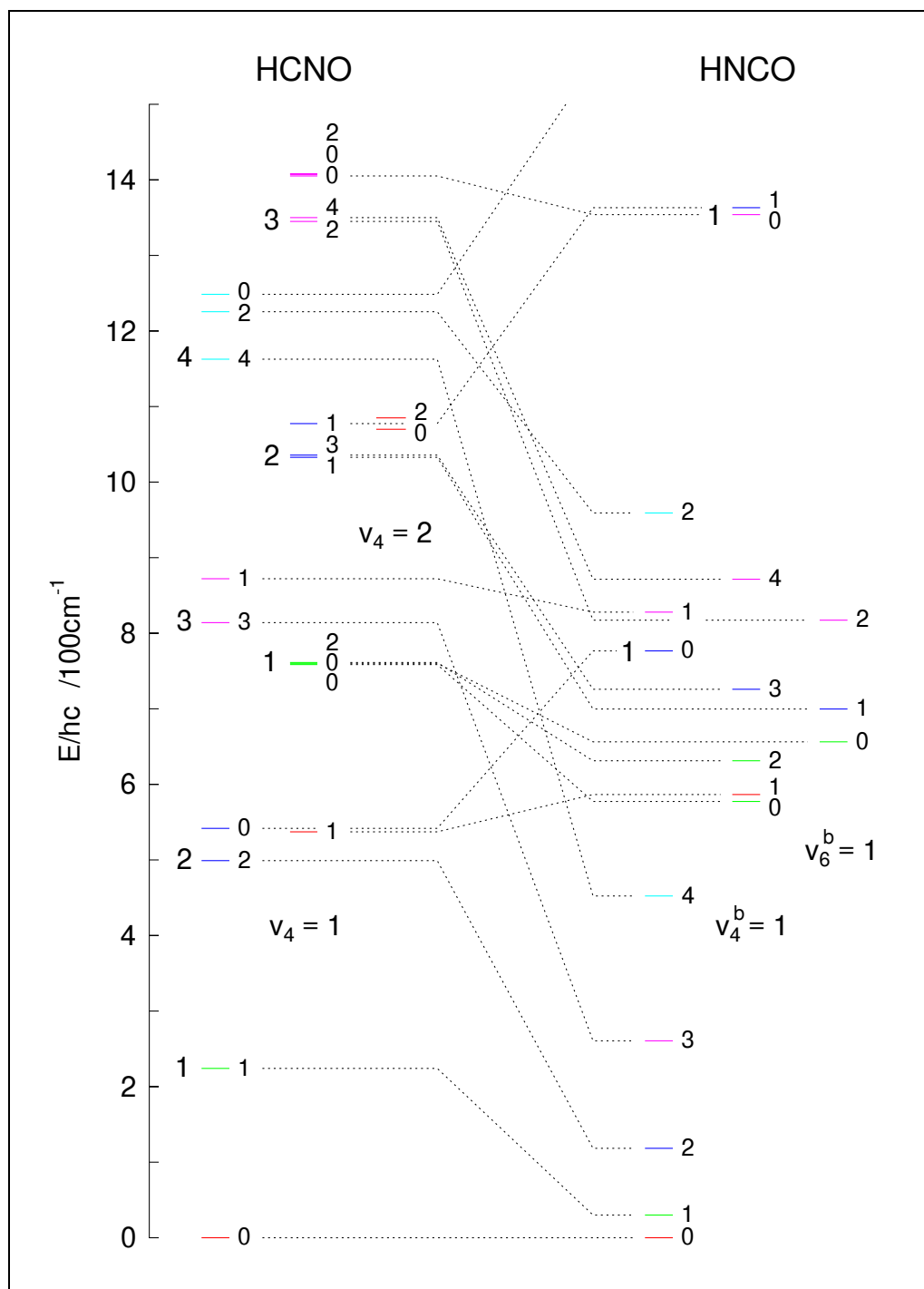


Abbildung 7.6 Korrelation der Energieniveaus der Knickschwingungen eines fast linearen und eines gewinkelten vieratomigen Moleküls. Rechts von jedem Energieniveau ist die Quantenzahl $l = |l_4 + l_5|$ bzw. k_a angegeben, links vom ersten Energieniveau eines Vibrationszustands immer die Quantenzahl v_5 bzw. v_5^b , insofern diese von Null verschieden ist. Zeichnung in Anlehnung an [6].

wichtsgeometrie vorhergesagt wird, tatsächlich wohl aber eine leicht gewinkelte Gleichgewichtsgeometrie vorliegt, wurde zur Kontrolle auch eine Frequenzrechnung auf MP2/cc-pVTZ -Niveau durchgeführt, auf dem ein ClCN-Winkel von 151.78° und ein CNO-Winkel von 170.52° vorhergesagt werden. Die Resultate dieser Rechnung können ebenfalls Tabelle 7.1 entnommen werden. Anstelle einer zweidimensionalen CNO-Knickschwingung, indiziert mit ν_4 , erhält man jetzt zwei eindimensionale CNO-Knickschwingungen, indiziert mit ν_4^b und ν_6^b . Hierbei erfolgt die Knick-

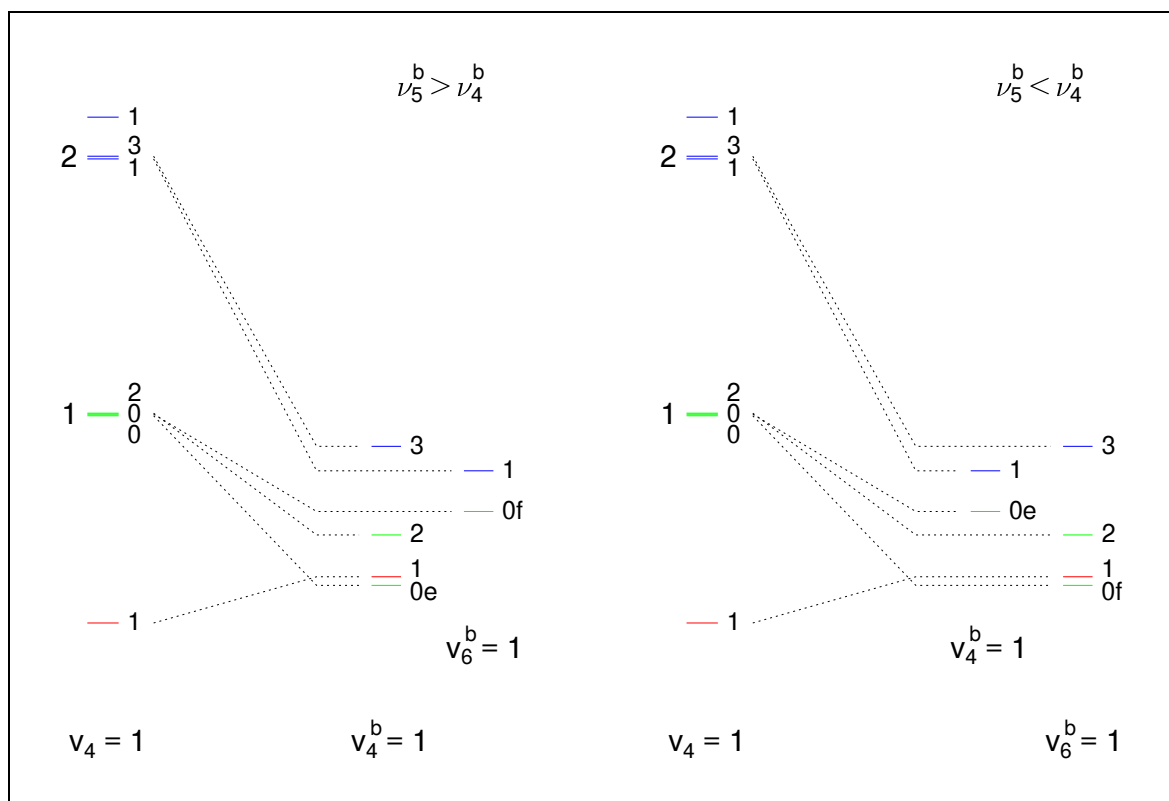


Abbildung 7.7 Korrelation der Energieniveaus der Knickschwingungen eines fast linearen und eines gewinkelten vieratomigen Moleküls, dargestellt für verschiedene relative Abfolgen der Vibrationsenergien des gewinkelten Moleküls. Die Indizierung der Energieniveaus erfolgt wie in Abbildung 7.6.

schwingung ν_4^b in der Ebene (engl. *in plane*) und gehört damit wie alle anderen Normalschwingungen zur Symmetrierasse A' , wohingegen die Knickschwingung ν_6^b aus der Ebene heraus erfolgt (engl. *out of plane*) und mithin zur Symmetrierasse A'' gehört. Interessant ist hier vor allem, daß die Knickschwingung ν_6^b energetisch nur unwesentlich unterhalb der Knickschwingung ν_4^b liegt, die beiden Knickschwingungen sind damit noch nahezu entartet. Auch die absoluten Wellenzahlen beider Knickschwingungen stimmen erstaunlich gut mit den auf B3LYP/cc-pVTZ -Niveau und auf QCISD/6-311G(2d) -Niveau für eine zweidimensionale CNO-Knickschwingung erhalten überein, womit die oben getroffene Zuordnung noch einmal bestätigt wird. Das sollte jedoch nicht darüber hinwegtäuschen, daß es sich hier immer um harmonische Wellenzahlen handelt, die unter Annahme einer quadratischen Potentialfunktion aus der zweiten Ableitung im Potentialminimum bestimmt wurden. Gerade die für die ClCN-Knickschwingung ν_5^b erhaltene Wellenzahl ist daher nur sehr bedingt aussagekräftig, obwohl sie scheinbar im richtigen Bereich liegt.

Bevor nun aber im Detail die Zuordnung der einzelnen Serien zu den jeweiligen Subzuständen beschrieben werden kann, erscheint es angebracht, etwas näher auf die Korrelation zwischen den Energieniveaus der beiden Knickschwingungen in einem linearen vieratomigen Molekül und denjenigen der drei Knickschwingungen in einem gewinkelten vieratomigen Molekül einzugehen. In Abbildung 7.6 sind auf der linken Seite in der Terminologie eines linearen Moleküls die Energieniveaus der fast linearen Knallsäure HCNO eingetragen, deren CNO-Knickschwingung ν_4 noch weitestgehend einer zweidimensionalen Knickschwingung in einem linearen Molekül entspricht. Analog sind auf der rechten Seite in der Terminologie eines gewinkelten Moleküls die Energieniveaus der gewinkelten Isocyanensäure HNCO eingetragen, bei der sich deutlich zwei NCO-Knickschwingungen ν_4^b und ν_6^b unterscheiden lassen. Bei den beiden *in plane* -Knickschwingungen mit

A' -Symmetrie wurde hier aus Konsistenzgründen für die HNC-Knickschwingung die Bezeichnung ν_5^b und entsprechend für die NCO-Knickschwingung die Bezeichnung ν_4^b beibehalten, obwohl die HNC-Knickschwingung energetisch oberhalb der NCO-Knickschwingung liegt. Mithin sind die Knickschwingungen großer Amplitude mit ν_5 und ν_5^b bezeichnet, und die Korrelation zwischen den jeweils linken Spalten, in denen keine der anderen Knickschwingungen angeregt ist, entspricht der in Abbildung 1.1 für dreiatomige Moleküle gezeigten. Von den Kombinations-Zuständen von HCNO sind jeweils die Subzustände mit der betragsmäßig größten Summe $l_4 + l_5$, mit der größten Quantenzahl l mit der tieferliegenden NCO-Knickschwingung ν_4^b von HCNO korreliert, die Subzustände mit betragsmäßig kleineren Summen $l_4 + l_5$, mit kleineren Quantenzahlen l hingegen mit der höherliegenden NCO-Knickschwingungen ν_6^b oder mit verschiedenen Kombinations-Zuständen von HCNO. Eine Sonderstellung nehmen in diesem Zusammenhang die Subzustände $(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0e}$ und $(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0f}$ ein: Grundsätzlich ist der Subzustand $(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0e}$ mit der *in plane* -Knickschwingung mit A' -Symmetrie korreliert, der Subzustand $(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0f}$ entsprechend mit der *out of plane* -Knickschwingung mit A'' -Symmetrie. Wie in Abbildung 7.7 gezeigt, erhält man damit ein leicht abweichendes Bild, wenn die Knickschwingung ν_6^b energetisch unterhalb der Knickschwingung ν_4^b liegt. Da die Knickschwingung ν_6^b symmetriebedingt zwischen den beiden *in plane* -Knickschwingungen ν_4^b und ν_5^b liegen muß, ist letztlich entscheidend, welche der beiden *in plane* -Knickschwingungen tiefer liegt.

Vor diesem Hintergrund wurde für die zusätzlich identifizierten Serien die in Abbildung 7.8 exemplarisch für $^{35}\text{ClCNO}$ wieder in Form eines FORTRAT-Diagramms gezeigte Zuordnung getroffen. Auch hier entsprechen die Farbgebung der Serien und die Bezeichnung der zugehörigen Subzustände wieder der Nomenklatur eines linearen Moleküls mit zwei zweidimensionalen Knickschwingungen: Serien des gleichen Vibrationszustands sind in der gleichen Farbe dargestellt, die Indizierung der Subzustände erfolgt jetzt in der Form $(v_4^{|l_4|}, v_5^{|l_5|})^{|l_4+l_5|}$. Analog folgt die Untergliederung des FORTRAT-Diagramms in drei Diagramme mit $k_a = |l_4 + l_5|$ wieder der Terminologie eines gewinkelten Moleküls mit drei eindimensionalen Knickschwingungen: Das obere Diagramm entspricht dem ersten angeregten Zustand der hier tieferliegenden CNO-Knickschwingung ν_6^b aus der Ebene heraus und das mittlere dem ersten angeregten Zustand der hier höherliegenden CNO-Knickschwingung ν_4^b in der Ebene. Das untere Diagramm schließlich entspricht einem Kombinations-Zustand, in dem vermutlich die CNO-Knickschwingung ν_6^b aus der Ebene heraus und die ClCN-Knickschwingung ν_5^b in der Ebene einfach angeregt sind. Zusätzlich sind in den Diagrammen für einige Serien auch wieder die Vibrationsenergien der zugehörigen Subzustände angegeben.

Wie man leicht sieht, ist die erhaltene Satellitenstruktur noch sehr ähnlich derjenigen eines linearen Moleküls. Auffallend ist lediglich, daß die im unteren Diagramm gezeigten Serien gegenüber den im mittleren und im oberen Diagramm gezeigten Serien des gleichen Vibrationszustands schon recht weit zu niedrigeren reduzierten Übergangsfrequenzen verschoben sind. So sind die spektroskopischen Rotationskonstanten in den beiden energetisch höherliegenden Subzuständen $(\nu_4^1 + 2\nu_5^0)^{1e/f}$ um mehr als 21 MHz kleiner als in den beiden energetisch tieferliegenden Subzuständen $(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1e/f}$ und sogar rund 25 MHz kleiner als die spektroskopische Rotationskonstante in den Subzuständen $(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{3e/f}$. Übrigens sind damit auch hier die spektroskopischen Rotationskonstanten in den Subzuständen $(\nu_4^1 + 2\nu_5^0)^{1e/f}$ wieder kleiner als in den Subzuständen $(\nu_4^1)^{1e/f}$. Entscheidender ist aber, daß sich die Wellenzahlenäquivalente der Vibrationsenergien der Subzustände $(\nu_4^1 + 2\nu_5^0)^{1e/f}$ auf der einen Seite und der Subzustände $(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1e/f}$ sowie $(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1e/f}$ auf der anderen Seite offenbar um mehr als 80 cm^{-1} unterscheiden. Auch die

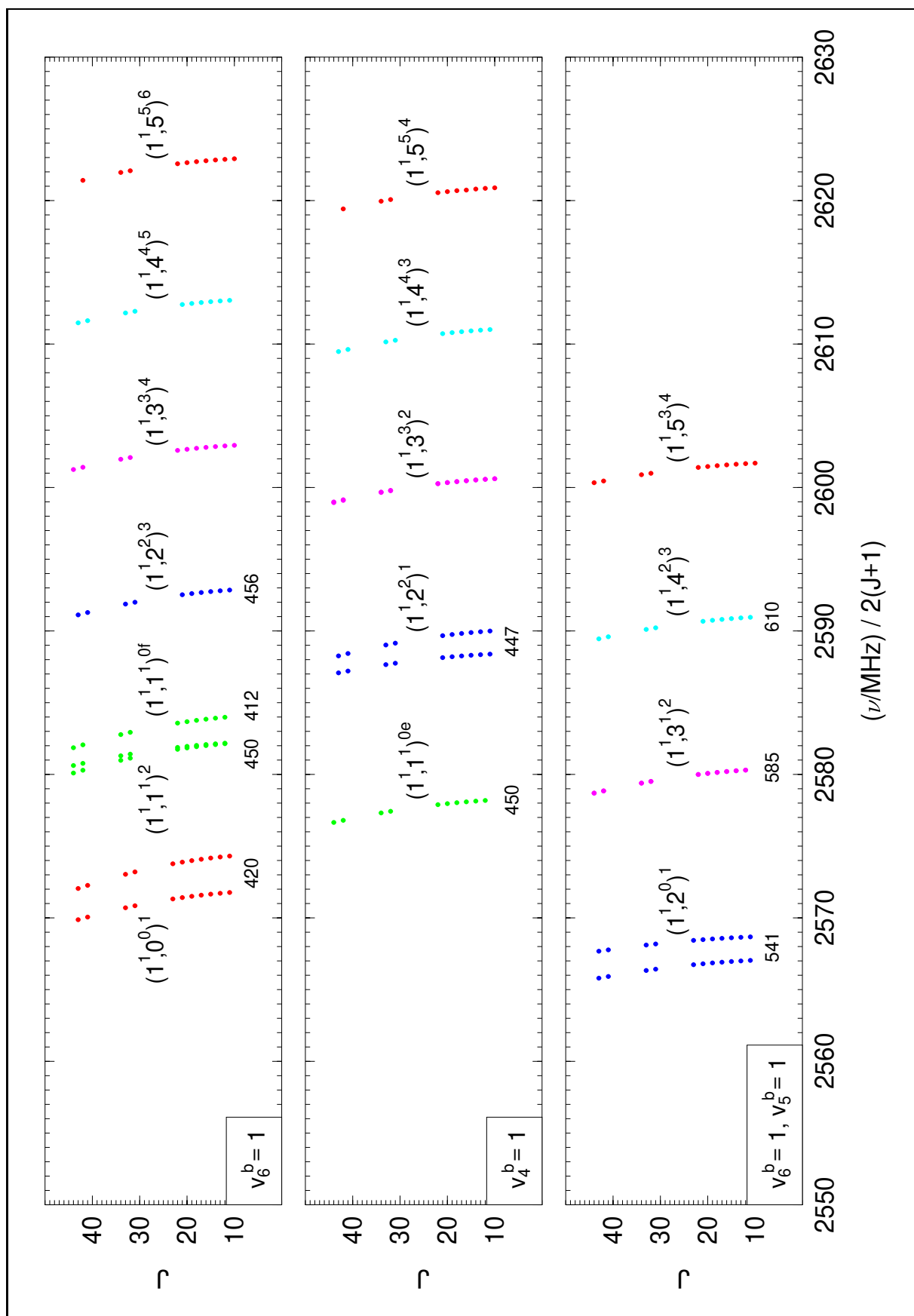


Abbildung 7.8 FORTRAT-Diagramm von $^{35}\text{ClCNO}$ in weiteren angeregten Knickschwingungszuständen. Wieder in der Terminologie eines linearen Moleküls sind die zugehörigen Subzustände der einzelnen Serien in der Form $(v_4^{|l_4|}, v_5^{|l_5|})^{|l_4+l_5|}$ indiziert. Unterhalb einiger Serien ist zusätzlich auch das Wellenzahlenäquivalent der zugehörigen Vibrationsenergie in cm^{-1} angegeben.

Tabelle 7.2 Kopplungskonstanten eQq für ClCNO in angeregten Zuständen der ClCN-Knickschwingung, bestimmt nach Gleichung (3.127).

$^{35}\text{ClCNO}$				$^{37}\text{ClCNO}$		
Subzustand	J	eQq /MHz	$eQq\eta$ /MHz	J	eQq /MHz	$eQq\eta$ /MHz
Grund		−80.94 **			−63.16 **	
$(\nu_5^1)^{1e/f}$		−80.02 **			−62.52 **	
$(2\nu_5^2)^{2e/f}$		−79.10 **			−61.89 **	
$(3\nu_5^3)^{3e/f}$	9	−78.5 (15)		10	−62.2 (19)	
$(4\nu_5^4)^{4e/f}$	9	−76.68 (82)		10	−61.1 (11)	
$(5\nu_5^5)^{5e/f}$	9	−76.69 (52)		10	−59.20 (70)	
$(6\nu_5^6)^{6e/f}$	9	−75.44 (36)		10	−59.66 (48)	
$(7\nu_5^7)^{7e/f}$	9	−74.47 (26)		10	−58.62 (35)	
$(8\nu_5^8)^{8e/f}$	9	−73.53 (20)		10	−58.05 (27)	
$(9\nu_5^9)^{9e/f}$	9	−72.59 (16)		10	−57.44 (21)	
$(10\nu_5^{10})^{10e/f}$	10	−71.76 (17)			−56.79 **	
$(11\nu_5^{11})^{11e/f}$	11	−70.79 (19)				
$(12\nu_5^{12})^{12e/f}$		−69.87 **				
$(2\nu_5^0)^{0e}$		−80.11 **			−62.51 *	
$(3\nu_5^1)^{1e/f}$		−79.18 **			−61.86 *	
$(4\nu_5^2)^{2e/f}$		−78.25 **			−61.22 *	
$(5\nu_5^3)^{3e/f}$	9	−77.7 (15)		10	−61.2 (19)	
$(6\nu_5^4)^{4e/f}$	9	−75.91 (82)		10	−60.5 (11)	
$(7\nu_5^5)^{5e/f}$	9	−75.80 (52)		10	−58.62 (70)	
$(8\nu_5^6)^{6e/f}$	9	−74.53 (36)			−58.66 *	
$(9\nu_5^7)^{7e/f}$	9	−73.57 (26)			−58.01 *	
$(10\nu_5^8)^{8e/f}$	9	−72.66 (20)			−57.37 *	
$(11\nu_5^9)^{9e/f}$	9	−71.78 (16)				
$(12\nu_5^{10})^{10e/f}$		−70.83 **				
$(4\nu_5^0)^{0e}$		−79.81 **			−62.28 *	
$(5\nu_5^1)^{1e/f}$		−78.76 **			−61.54 *	
$(6\nu_5^2)^{2e/f}$		−77.71 **			−60.80 *	
$(7\nu_5^3)^{3e/f}$	9	−76.9 (15)		10	−60.8 (19)	
$(8\nu_5^4)^{4e/f}$	9	−75.15 (82)		10	−59.1 (11)	
$(9\nu_5^5)^{5e/f}$	9	−74.76 (52)			−58.59 *	
$(10\nu_5^6)^{6e/f}$	9	−73.56 (36)			−57.86 *	
$(11\nu_5^7)^{7e/f}$	9	−72.45 (26)				
$(12\nu_5^8)^{8e/f}$		−71.43 **				
$(6\nu_5^0)^{0e}$		−78.11 *			−60.95 *	
$(7\nu_5^1)^{1e/f}$		−76.82 *			−60.02 *	
$(8\nu_5^2)^{2e/f}$		−75.54 *			−59.10 *	
$(9\nu_5^3)^{3e/f}$	9	−74.3 (15)				
$(10\nu_5^4)^{4e/f}$	9	−72.99 (82)				

* Abgeschätzt. Siehe Text.

** Extrapoliert. Siehe Text.

Vibrationsenergien der anderen Subzustände entsprechen in ihrer relativen Abfolge viel eher einem gewinkelten als einem linearen Molekül. So scheinen die Subzustände $(\nu_4^1)^{1e/f}$ energetisch sogar etwas höher zu liegen als der Subzustand $(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0f}$, was wie Abbildung 7.6 und 7.7 zu entnehmen nur für ein weitgehend gewinkeltes Molekül zu erwarten ist. Etwas plakativ formuliert könnte man also sagen, daß die Kombinations-Zustände der Knickschwingungen im ClCNO zwar bereits das Vibrationsspektrum der Kombinations-Zustände eines gewinkelten Moleküls, aber noch das Rotationsspektrum der Kombinations-Zustände eines linearen Moleküls besitzen.

Hierbei sollte allerdings nicht übersehen werden, daß die Serie des Subzustands $(\nu_4^1)^{1e}$ der einfach angeregten CNO-Knickschwingung ν_4 anders als in einem linearen Molekül bei kleineren reduzierten Übergangsfrequenzen liegt als die Serie des Schwingungsgrundzustands.

7.5 Quantitative Analyse des Spektrums

Die quantitative Analyse der *a*-Typ-Rotationsübergänge von Chlorfulminat ClCNO wurde ganz analog zur Analyse der *a*-Typ-Rotationsübergänge von Bromfulminat BrCNO wieder in zwei Schritten durchgeführt: Zuerst wurde wieder die Kernquadrupol-Aufspaltung analysiert und für alle erkennbar aufgespaltenen Übergänge die Mittelfrequenz bestimmt, die der hypothetischen Übergangsfrequenz ohne Kernquadrupol-Aufspaltung entspricht. Anschließend wurden dann wie gehabt für jede Serie spektroskopische Konstanten nach Gleichung (1.11) bestimmt.

7.5.1 Übergangsfrequenzen und spektroskopische Konstanten

Für die Analyse der Kernquadrupol-Aufspaltung wurde auch hier wieder nur das Kernquadrupol-Moment des ^{35}Cl -Kerns bzw. des ^{37}Cl -Kerns berücksichtigt, da das Kernquadrupol-Moment des ^{14}N -Kerns betraglich immer noch um mehr als zwei Größenordnungen kleiner ist. Entsprechend wurde auch die kernmagnetische Wechselwirkung weiterhin vernachlässigt.

Wiederum wurde nun so vorgegangen, daß den in Abschnitt 4.2.3 besprochenen Linienlisten zunächst die Frequenzen der einzelnen Komponenten des niedrigsten und am stärksten aufgespaltenen Übergangs jeder Serie entnommen wurden und für jede Serie eine Kopplungskonstante eQq bestimmt wurde. Da die drei Komponenten mit $\Delta F = \pm 0$ trotz niedrigerer Rotationsquantenzahlen im allgemeinen immer noch zu schwach waren, wurden abermals durchgehend nur die

Tabelle 7.3 Kopplungskonstanten eQq für ClCNO in weiteren angeregten Knickschwingungs-Zuständen, bestimmt nach Gleichung (3.127).

$^{35}\text{ClCNO}$				$^{37}\text{ClCNO}$		
Subzustand	J	eQq /MHz	$eQq\eta$ /MHz	J	eQq /MHz	$eQq\eta$ /MHz
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0f}$		−80.02 *			−62.52 *	
$(\nu_4^1)^{1e/f}$		−80.94 *			−63.16 *	
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{2e/f}$		−80.02 *			−62.52 *	
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{3e/f}$	11	−79.5 (25)			−61.89 *	
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{4e/f}$	9	−77.66 (82)		10	−62.4 (11)	
$(\nu_4^1 + 4\nu_5^4)^{5e/f}$	9	−77.47 (52)				
$(\nu_4^1 + 5\nu_5^5)^{6e/f}$	9	−76.40 (36)				
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0e}$		−80.02 *				
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1e/f}$		−79.10 *				
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{2e/f}$		−78.17 *				
$(\nu_4^1 + 4\nu_5^4)^{3e/f}$	9	−77.5 (15)				
$(\nu_4^1 + 5\nu_5^5)^{4e/f}$	9	−75.91 (81)				
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1e/f}$		−80.11 *				
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{2e/f}$		−79.18 *				
$(\nu_4^1 + 4\nu_5^4)^{3e/f}$	10	−80.1 (19)				
$(\nu_4^1 + 5\nu_5^5)^{4e/f}$	9	−77.52 (82)				

* Abgeschätzt. Siehe Text.

vier Komponenten mit $\Delta F = +1$ berücksichtigt. Allerdings war es damit grundsätzlich nicht mehr möglich, zuverlässige Kopplungskonstanten für Serien mit $|k| \leq 2$ zu bestimmen, da in diesen Fällen die Aufspaltung der Komponenten mit $\Delta F = +1$ selbst in den mit reduziertem Modulationshub aufgenommenen Spektren nur noch ansatzweise aufgelöst war. Ebenfalls problematisch war die Bestimmung von Kopplungskonstanten für Serien mit betragsmäßig sehr großen Quantenzahlen k , da hier bedingt durch die geringe Population auch die Komponenten mit $\Delta F = +1$ bereits sehr schwach waren. Die für alle anderen Serien wieder unter Verwendung des bereits vorgestellten Programms quad32 erhaltenen Resultate sind in Tabelle 7.2 und 7.3 zusammengefaßt. Anzumerken ist noch, daß beim Isotopomer $^{37}\text{ClCNO}$ von allen niedrigen Übergängen in der Serie der Subzustände $(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{3e/f}$ immer nur zwei der vier Komponenten, immer nur eines der beiden nicht aufgelösten Paare von Komponenten ungestört war, so daß auch hier keine Kopplungskonstante bestimmt werden konnte.

Bezieht man sich auf die Terminologie eines gewinkelten, eines fast prolatischen Moleküls, wie sie der Untergliederung von Tabelle 7.2 und 7.3 zugrunde liegt, so findet man für einen gegebenen Vibrationszustand noch deutlicher als beim BrCNO eine im wesentlichen lineare Abhängigkeit der Kopplungskonstante eQq vom Betrag der Quantenzahl k . Beim Isotopomer $^{35}\text{ClCNO}$ liefert eine Regressionsanalyse für den Grundzustand einer eindimensionalen ClCN-Knickschwingung:

$$eQq/\text{MHz} = -80.94(18) + 0.923(29) \cdot |k| \quad (7.1)$$

mit einer Standardabweichung von 0.10 MHz, weiter für den ersten angeregten Zustand:

$$eQq/\text{MHz} = -80.11(25) + 0.927(32) \cdot |k| \quad (7.2)$$

mit einer Standardabweichung von 0.11 MHz und für den zweiten angeregten Zustand:

$$eQq/\text{MHz} = -79.81(44) + 1.048(70) \cdot |k| \quad (7.3)$$

mit einer Standardabweichung von 0.15 MHz. Auf dieser Grundlage konnten weitere Kopplungskonstanten relativ zuverlässig extrapoliert werden. Entsprechend wurde auch beim Isotopomer $^{37}\text{ClCNO}$ für den Grundzustand einer eindimensionalen ClCN-Knickschwingung vorgegangen, wobei mit einer Standardabweichung von 0.23 MHz folgende Ausgleichsgerade erhalten wurde:

$$eQq/\text{MHz} = -63.16(53) + 0.637(66) \cdot |k| \quad (7.4)$$

Demhingegen konnten hier für den ersten und den zweiten angeregten Zustand keine brauchbaren Ausgleichsgeraden mehr angepaßt werden, so daß zusätzliche Kopplungskonstanten durch Vergleich mit dem Isotopomer $^{35}\text{ClCNO}$ abgeschätzt werden mußten. Für den dritten angeregten Zustand einer eindimensionalen ClCN-Knickschwingung können schließlich bei beiden Isotopomeren lediglich auf der Grundlage der niedriger angeregten Zustände abgeschätzte Werte angegeben werden, und Gleiches gilt auch für die Kombinationszustände.

Wie bereits im Fall von BrCNO wurden nun wieder für jeden erkennbar aufgespaltenen Übergang einer Serie die Frequenzen der einzelnen Komponenten aus den Linienlisten entnommen und mit der zugehörigen Kopplungskonstante, wie sie in Tabelle 7.2 oder 7.3 aufgeführt ist, die Mittelfrequenzen bestimmt. Hierzu wurde diesmal allerdings nicht mehr das Tabellen-Kalkulationsprogramm Excel³ verwendet, sondern das in der Programmiersprache C geschriebene Programm est32. Gegenüber Excel bietet dieses Programm vor allem den Vorteil, daß unmittelbar Dateien

³Microsoft Excel, Version 5.0

Tabelle 7.4 Spektroskopische Konstanten für $^{35}\text{ClCNO}$ in angeregten Zuständen der ClCN-Knickschwingung, angepaßt nach Gleichung (1.11).

Subzustand	B_{ps}/MHz	D_{ps}/Hz	$H_{\text{ps}}/\mu\text{Hz}$	L_{ps}/nHz	σ/Hz
Grund	2 572.781 79 (17)	609.85 (22)	1 801 (67)		10.0
$(\nu_5^1)^{1e}$	2 576.297 49 (12)	471.97 (15)	1 017 (47)		7.0
$(\nu_5^1)^{1f}$	2 586.776 24 (13)	557.98 (18)	1 390 (54)		8.1
$(2\nu_5^2)^{2e}$	2 591.769 74 (27)	479.16 (30)	902 (86)		11.0
$(2\nu_5^2)^{2f}$	2 591.770 64 (10)	463.838 (30)			7.9
$(3\nu_5^3)^{3e/f}$	2 601.988 47 (15)	462.14 (21)	594 (65)		9.9
$(4\nu_5^4)^{4e/f}$	2 611.943 96 (11)	457.55 (15)	594 (47)		7.2
$(5\nu_5^5)^{5e/f}$	2 621.609 30 (20)	457.07 (28)	612 (89)		11.7
$(6\nu_5^6)^{6e/f}$	2 631.005 85 (12)	459.06 (17)	507 (55)		7.5
$(7\nu_5^7)^{7e/f}$	2 640.164 84 (13)	463.60 (19)	527 (62)		7.8
$(8\nu_5^8)^{8e/f}$	2 649.116 43 (13)	469.73 (18)	473 (58)		7.3
$(9\nu_5^9)^{9e/f}$	2 657.887 92 (14)	478.17 (19)	604 (62)		8.4
$(10\nu_5^{10})^{10e/f}$	2 666.502 03 (14)	487.26 (19)	347 (62)		7.5
$(11\nu_5^{11})^{11e/f}$	2 674.979 91 (23)	499.45 (31)	379 (99)		12.9
$(12\nu_5^{12})^{12e/f}$	2 683.338 49 (27)	514.63 (32)	4 390 (100)		7.9 *
$(2\nu_5^0)^{0e}$	2 565.412 23 (15)	368.57 (20)	2 544 (61)		9.1
$(3\nu_5^1)^{1e}$	2 579.516 26 (13)	366.50 (17)	1 033 (51)		7.7
$(3\nu_5^1)^{1f}$	2 590.909 29 (12)	425.11 (15)	1 405 (48)		7.1
$(4\nu_5^2)^{2e}$	2 599.400 04 (18)	467.57 (23)	-264 (70)		9.9
$(4\nu_5^2)^{2f}$	2 599.399 91 (17)	405.62 (22)	871 (67)		9.5
$(5\nu_5^3)^{3e/f}$	2 611.497 09 (20)	439.55 (27)	480 (84)		12.9
$(6\nu_5^4)^{4e/f}$	2 622.473 09 (16)	445.72 (23)	620 (73)		9.7
$(7\nu_5^5)^{5e/f}$	2 632.725 53 (19)	451.85 (26)	384 (84)		11.4
$(8\nu_5^6)^{6e/f}$	2 642.459 80 (12)	459.63 (17)	469 (56)		7.0
$(9\nu_5^7)^{7e/f}$	2 651.795 91 (14)	468.52 (19)	508 (62)		8.3
$(10\nu_5^8)^{8e/f}$	2 660.810 81 (15)	477.85 (21)	371 (68)		9.1
$(11\nu_5^9)^{9e/f}$	2 669.549 03 (22)	490.91 (31)	333 (98)		12.2
$(12\nu_5^{10})^{10e/f}$	2 677.776 (19)	969 (61)	$313 \cdot 10^3$	$-337 \cdot 10^3$	77.0 *
$(4\nu_5^0)^{0e}$	2 585.441 85 (12)	195.85 (16)	678 (49)		7.2
$(5\nu_5^1)^{1e}$	2 592.963 06 (12)	290.93 (16)	956 (50)		6.8
$(5\nu_5^1)^{1f}$	2 606.800 31 (14)	334.33 (18)	535 (55)		8.2
$(6\nu_5^2)^{2e}$	2 612.700 19 (18)	566.89 (23)	-687 (70)		10.1
$(6\nu_5^2)^{2f}$	2 612.699 69 (16)	348.67 (21)	662 (64)		8.9
$(7\nu_5^3)^{3e}$	2 624.061 79 (24)	409.87 (55)	-5 230 (420)	440 (100)	8.0
$(7\nu_5^3)^{3f}$	2 624.062 13 (16)	412.37 (24)	-1 314 (76)		9.1
$(8\nu_5^4)^{4e/f}$	2 635.146 03 (21)	453.15 (30)	149 (96)		12.2
$(9\nu_5^5)^{5e/f}$	2 645.237 43 (19)	464.46 (27)	-545 (88)		11.0
$(10\nu_5^6)^{6e/f}$	2 654.907 52 (17)	476.52 (24)	700 (76)		10.2
$(11\nu_5^7)^{7e/f}$	2 664.088 99 (17)	483.77 (23)	195 (73)		9.9
$(12\nu_5^8)^{8e/f}$	2 672.931 3 (10)	492.1 (18)	-12 640 (950)		16.2 *
$(6\nu_5^0)^{0e}$	2 606.548 45 (21)	104.65 (46)	2 460 (330)	-215 (74)	7.5
$(7\nu_5^1)^{1e}$	2 608.746 35 (15)	247.94 (20)	1 203 (60)		8.9
$(7\nu_5^1)^{1f}$	2 625.419 11 (15)	299.95 (21)	-1 241 (65)		8.4
$(8\nu_5^2)^{2e}$	2 627.689 28 (34)	734.76 (72)	-11 490 (510)	1 690 (120)	9.3
$(8\nu_5^2)^{2f}$	2 627.686 93 (31)	241.84 (66)	-5 670 (470)	600 (110)	8.5
$(9\nu_5^3)^{3e}$	2 638.703 02 (20)	492.36 (28)	-3 601 (93)		11.5
$(9\nu_5^3)^{3f}$	2 638.701 78 (21)	492.08 (30)	3 376 (98)		12.2
$(10\nu_5^4)^{4e/f}$	2 648.373 17 (26)	524.72 (40)	-5 200 (130)		14.3

* Gestört. Siehe Text.

Tabelle 7.5 Spektroskopische Konstanten für $^{35}\text{ClCNO}$ in weiteren angeregten Knickschwingungs-Zuständen, angepaßt nach Gleichung (1.11).

Subzustand	B_{ps}/MHz	D_{ps}/Hz	$H_{\text{ps}}/\mu\text{Hz}$	L_{ps}/nHz	σ/Hz
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0f}$	2 584.156 50 (14)	601.64 (19)	2 998 (57)		8.5
$(\nu_4^1)^{1e}$	2 571.900 03 (17)	550.48 (22)	735 (68)		9.1
$(\nu_4^1)^{1f}$	2 574.465 92 (16)	659.51 (21)	2 003 (65)		9.7
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{2e}$	2 582.303 67 (20)	574.49 (25)	1 471 (76)		11.1
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{2f}$	2 582.303 18 (10)	434.755 (36)			11.2
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{3e/f}$	2 592.973 10 (19)	510.19 (25)	3 261 (76)		11.3
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{4e/f}$	2 603.032 29 (14)	461.77 (19)	708 (59)		9.0
$(\nu_4^1 + 4\nu_5^4)^{5e/f}$	2 613.156 47 (20)	455.63 (27)	526 (84)		12.6
$(\nu_4^1 + 5\nu_5^5)^{6e/f}$	2 623.006 65 (13)	453.95 (18)	576 (57)		7.4
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0e}$	2 578.307 75 (16)	431.57 (21)	1 356 (64)		9.5
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1e}$	2 588.475 26 (15)	377.99 (19)	73 (59)		8.7
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1f}$	2 590.115 99 (15)	504.73 (20)	1 032 (61)		9.0
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{2e}$	2 600.697 90 (32)	450.55 (32)	−732 (90)		10.7
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{2f}$	2 600.698 55 (47)	438.29 (47)	−830 (130)		15.6
$(\nu_4^1 + 4\nu_5^4)^{3e/f}$	2 611.117 28 (12)	446.42 (17)	738 (55)		7.4
$(\nu_4^1 + 5\nu_5^5)^{4e/f}$	2 620.979 95 (16)	445.72 (23)	1 239 (73)		9.6
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^0)^{1e}$	2 567.123 03 (16)	369.78 (21)	4 079 (63)		9.4
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^0)^{1f}$	2 568.745 86 (19)	300.35 (25)	3 958 (76)		11.3
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^1)^{2e}$	2 580.433 29 (28)	454.65 (36)	1 580 (110)		15.8
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^1)^{2f}$	2 580.428 89 (35)	446.22 (45)	−50 (40)		18.9
$(\nu_4^1 + 4\nu_5^2)^{3e/f}$	2 591.057 51 (16)	437.37 (21)	896 (66)		9.0
$(\nu_4^1 + 5\nu_5^3)^{4e/f}$	2 601.776 40 (30)	396.88 (62)	8 170 (310)		11.0 *

* Gestört. Siehe Text.

im ASCII-Format eingelesen und ausgegeben werden, womit die Anbindung an schon vorhandene Programme erheblich erleichtert wurde. Gleichzeitig werden immer auch Reihenentwicklungskonstanten angepaßt und Mittelfrequenzen für weitere Übergänge vorausberechnet.

Durch diese Funktion ließen sich die für jede Serie erhaltenen Mittelfrequenzen problemlos aus den Linienlisten um die Übergangsfrequenzen sämtlicher nicht mehr erkennbar aufgespaltener Übergänge ergänzen. Nachdem diese Frequenzen wieder mit den in Tabelle 4.3 aufgeführten Kalibrationsfunktionen korrigiert worden waren, wurden schließlich wieder mit dem Programm linc96 die in Tabelle 7.4 bis 7.7 zusammengestellten spektroskopischen Konstanten bestimmt. Wie gehabt, blieben hierbei all diejenigen Übergänge unberücksichtigt, bei denen entweder eine Aufspaltung durch Kernquadrupol-Wechselwirkung gerade nicht mehr aufgelöst war oder eine Aufspaltung durch l -Typ-Resonanz gerade noch nicht aufgelöst war. In Anhang D findet sich eine Zusammenstellung aller experimentellen Übergangsfrequenzen und deren Abweichungen von der jeweils berechneten Übergangsfrequenz.

Erwartungsgemäß decken sich die in Tabelle 7.4 bis 7.7 angegebenen Standardabweichungen σ wieder mit der in Kapitel 4 zu 10 kHz abgeschätzten Unsicherheit einer experimentellen Übergangsfrequenz, und wieder deutet ein Asterix hinter einer Standardabweichung an, daß die betreffende Serie offenbar durch eine zufällige Resonanz stark gestört ist. Analog zum BrCNO wurde in diesen Fällen versucht, nur weitgehend ungestörte Übergänge bei der Anpassung spektroskopischer Konstanten zu berücksichtigen. In diesem Zusammenhang fällt auf, daß bei den beiden Isotopomeren von ClCNO anders als bei den beiden Isotopomeren von BrCNO für sämtliche Serien bis einschließlich des zehnten angeregten Zustands der anharmonischen Knickschwingung

Tabelle 7.6 Spektroskopische Konstanten für $^{37}\text{ClCNO}$ in angeregten Zuständen der ClCN-Knickschwingung, angepaßt nach Gleichung (1.11).

Subzustand	B_{ps}/MHz	D_{ps}/Hz	$H_{\text{ps}}/\mu\text{Hz}$	L_{ps}/nHz	σ/Hz
Grund	2 511.446 12 (16)	583.12 (21)	1 555 (62)		10.5
$(\nu_5^1)^{1e}$	2 514.969 29 (16)	452.60 (20)	903 (59)		10.0
$(\nu_5^1)^{1f}$	2 524.999 15 (13)	533.52 (16)	1 287 (49)		8.3
$(2\nu_5^2)^{2e}$	2 529.977 68 (22)	458.85 (24)	856 (65)		9.1
$(2\nu_5^2)^{2f}$	2 529.978 62 (12)	444.607 (36)			9.1
$(3\nu_5^3)^{3e/f}$	2 539.961 70 (18)	442.54 (23)	576 (66)		11.3
$(4\nu_5^4)^{4e/f}$	2 549.690 44 (13)	437.84 (16)	520 (48)		8.2
$(5\nu_5^5)^{5e/f}$	2 559.136 65 (18)	437.01 (25)	451 (75)		10.1
$(6\nu_5^6)^{6e/f}$	2 568.321 11 (17)	439.46 (23)	550 (69)		10.5
$(7\nu_5^7)^{7e/f}$	2 577.273 57 (10)	443.66 (13)	549 (41)		6.0
$(8\nu_5^8)^{8e/f}$	2 586.023 29 (10)	449.39 (14)	487 (44)		6.2
$(9\nu_5^9)^{9e/f}$	2 594.597 07 (11)	456.93 (17)	468 (54)		5.7
$(10\nu_5^{10})^{10e/f}$	2 603.016 47 (33)	465.18 (40)	150 (120)		15.9
$(2\nu_5^0)^{0e}$	2 504.225 93 (13)	354.09 (16)	2 390 (48)		8.2
$(3\nu_5^3)^{1e}$	2 518.123 89 (18)	351.88 (23)	928 (66)		11.3
$(3\nu_5^3)^{1f}$	2 529.026 82 (13)	407.15 (17)	1 318 (50)		8.6
$(4\nu_5^2)^{2e}$	2 537.437 46 (20)	445.84 (25)	-166 (72)		11.9
$(4\nu_5^2)^{2f}$	2 537.437 60 (16)	389.32 (20)	937 (59)		9.7
$(5\nu_5^3)^{3e/f}$	2 549.257 20 (16)	420.28 (20)	468 (59)		10.1
$(6\nu_5^4)^{4e/f}$	2 559.982 29 (22)	425.41 (31)	364 (94)		12.6
$(7\nu_5^5)^{5e/f}$	2 570.003 26 (16)	432.45 (21)	501 (65)		9.9
$(8\nu_5^6)^{6e/f}$	2 579.518 46 (18)	439.37 (23)	441 (68)		9.8
$(9\nu_5^7)^{7e/f}$	2 588.646 83 (39)	446.97 (50)	270 (150)		21.7
$(10\nu_5^8)^{8e/f}$	2 597.465 07 (16)	456.28 (20)	266 (59)		7.2
$(4\nu_5^0)^{0e}$	2 523.755 64 (14)	189.74 (18)	561 (53)		9.1
$(5\nu_5^1)^{1e}$	2 531.272 03 (14)	279.54 (17)	681 (51)		8.6
$(5\nu_5^1)^{1f}$	2 544.509 02 (14)	321.10 (18)	542 (52)		8.7
$(6\nu_5^2)^{2e}$	2 550.435 84 (18)	535.42 (23)	-564 (68)		11.4
$(6\nu_5^2)^{2f}$	2 550.435 21 (15)	334.41 (19)	607 (57)		9.6
$(7\nu_5^3)^{3e}$	2 561.377 35 (36)	358.44 (79)	-9 910 (600)	840 (140)	10.2
$(7\nu_5^3)^{3f}$	2 561.378 58 (18)	363.11 (25)	-4 489 (74)		9.5
$(8\nu_5^4)^{4e/f}$	2 572.368 40 (16)	433.11 (21)	376 (65)		8.9
$(9\nu_5^5)^{5e/f}$	2 582.240 77 (20)	442.46 (22)	99 (62)		8.6
$(10\nu_5^6)^{6e/f}$	2 591.709 0 (88)	457.3 (43)			49.9
$(6\nu_5^0)^{0e}$	2 544.418 43 (34)	115.83 (65)	4 960 (430)	-560 (92)	10.8
$(7\nu_5^1)^{1e}$	2 546.749 45 (17)	239.20 (21)	1 177 (63)		10.8
$(7\nu_5^1)^{1f}$	2 562.706 07 (13)	286.41 (18)	-921 (57)		8.1
$(8\nu_5^2)^{2e}$	2 564.935 62 (36)	658.64 (74)	-16 260 (510)	2 130 (120)	11.4
$(8\nu_5^2)^{2f}$	2 564.933 20 (26)	208.35 (53)	-8 730 (370)	735 (83)	7.7

keine merklichen Störungen beobachtet werden konnten. Erst für die Serien der Subzustände $(12\nu_5^{12})^{12e/f}$, $(12\nu_5^{10})^{10e/f}$ und $(12\nu_5^8)^{8e/f}$ des zwölften angeregten Zustands der anharmonischen Knickschwingung lassen sich beim Isotopomer $^{35}\text{ClCNO}$ deutliche Störungen feststellen. Allerdings soll nicht verschwiegen werden, daß sich die spektroskopischen Konstanten H_{ps} in den Subzuständen $(9\nu_5^5)^{5e/f}$ für beide Isotopomere stark unterscheiden, was als ein Indiz für eine leichte Störung gewertet werden kann. Für die beim BrCNO vermutlich extrem gestörten Serien der Subzustände $(7\nu_5^1)^{1e}$ und $(7\nu_5^1)^{1f}$ lassen sich hingegen beim ClCNO keinerlei Anzeichen für eine Störung feststellen. Betrachtet man nun die Serien der Kombinationszustände, so können

Tabelle 7.7 Spektroskopische Konstanten für $^{37}\text{ClCNO}$ in weiteren angeregten Knickschwingungs-Zuständen, angepaßt nach Gleichung (1.11).

Subzustand	B_{ps}/MHz	D_{ps}/Hz	$H_{\text{ps}}/\mu\text{Hz}$	L_{ps}/nHz	σ/Hz
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{1f}$	2 522.530 76 (15)	573.33 (18)	2 675 (54)		9.1
$(\nu_4^1)^{1e}$	2 510.609 96 (15)	527.92 (20)	595 (58)		9.9
$(\nu_4^1)^{1f}$	2 513.040 70 (28)	622.97 (36)	510 (100)		17.7
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{2e}$	2 520.722 20 (16)	549.53 (21)	1 372 (63)		9.4
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{2f}$	2 520.721 80 (10)	419.408 (26)			9.0
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{3e/f}$	2 531.304 27 (38)	517.55 (47)	5 640 (130)		21.4
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{4e/f}$	2 540.977 57 (18)	442.03 (22)	615 (65)		11.1
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0e}$	2 516.862 56 (17)	415.65 (21)	1 278 (62)		10.7
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1e}$	2 526.820 75 (16)	363.70 (21)	242 (61)		10.0
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1f}$	2 528.417 84 (17)	481.71 (22)	1 034 (65)		11.1
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{2e}$	2 538.732 08 (30)	430.98 (30)	−617 (82)		11.1
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{2f}$	2 538.732 96 (42)	420.20 (43)	−640 (120)		15.6
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^0)^{1e}$	2 505.850 78 (18)	355.99 (24)	3 580 (70)		10.9
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^0)^{1f}$	2 507.363 50 (19)	293.39 (24)	3 394 (71)		12.1
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^1)^{2e}$	2 518.797 72 (56)	427.5 (12)	64 (610)		13.8 *
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^1)^{2f}$	2 518.797 95 (56)	429.3 (12)	3 040 (610)		13.8 *

* Gestört. Siehe Text.

auch hier nur in wenigen Fällen signifikante Störungen beobachtet werden: Beim Isotopomer $^{37}\text{ClCNO}$ sind erst die Serien der Subzustände $(\nu_4^1 + 3\nu_5^1)^{2e}$ und $(\nu_4^1 + 3\nu_5^1)^{2f}$ merklich gestört, beim Isotopomer $^{35}\text{ClCNO}$ sogar erst die Serie der Subzustände $(\nu_4^1 + 5\nu_5^3)^{4e/f}$.

Die Tatsache, daß beim ClCNO zumindest bei niedrigen Energien offenbar merklich seltener zufällige Resonanzen auftreten als beim BrCNO dürfte nicht zuletzt darauf zurückzuführen sein, daß die Zustandsdichte beim ClCNO deutlich geringer ist. In diesem Zusammenhang sei angemerkt, daß der erste angeregte Zustand der ClC -Streckschwingung ν_3 im ClCNO erst bei etwa 650 cm^{-1} liegt, also rund 150 cm^{-1} oberhalb des ersten angeregten Zustands der BrC -Streckschwingung ν_3 im BrCNO .

Vergleicht man nun Chlorfulminat ClCNO mit dem isoelektronischen Chlorfluoracetylen ClCCF , einem regulär linearen Molekül [7], so fällt auf, daß die für ClCNO bestimmten Zentrifugalverzerrungskonstanten etwa drei- bis fünfmal größer sind. Gleiches gilt auch für Bromfulminat BrCNO und Bromfluoracetylen BrCCF , ebenfalls ein regulär lineares Molekül [8]. Hierin bestätigt sich noch einmal die sehr labile Geometrie der Halogenfulminate, der stark anharmonische Charakter des Minimums auf der Energiehyperfläche. Übrigens sind die spektroskopischen Zentrifugalverzerrungskonstanten D_{ps} relativ zu den spektroskopischen Rotationskonstanten B_{ps} beim ClCNO rund 20 % größer als beim BrCNO .

Tabelle 7.8 Die l -Typ-Verdopplungskonstanten von ClCNO in angeregten Zuständen der ClCN -Knickschwingung.

v_5	$q_5(^{35}\text{ClCNO})$	$q_{5(\text{rel})}$	$q_5(^{37}\text{ClCNO})$	$q_{5(\text{rel})}$
1	10.478 75 (18) MHz	1.000	10.029 86 (20) MHz	1.000
3	5.696 516 (88) MHz	0.544	5.451 47 (11) MHz	0.544
5	4.612 416 (62) MHz	0.440	4.412 330 (66) MHz	0.440
7	4.168 190 (54) MHz	0.398	3.989 156 (54) MHz	0.398

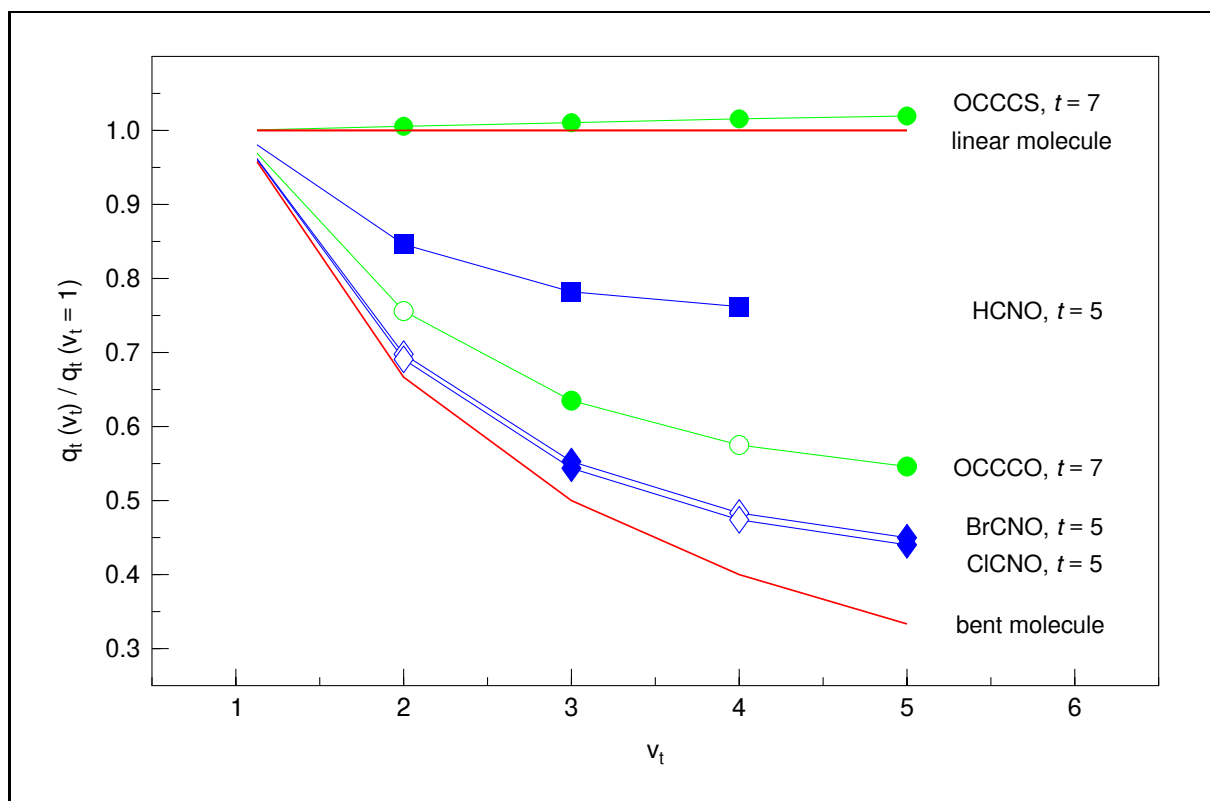


Abbildung 7.9 Die l -Typ-Verdopplungskonstanten einiger quasilinearer Moleküle in angeregten Zuständen ihrer anharmonischen Knickschwingung II. Eingetragen sind wieder l -Typ-Verdopplungskonstanten *relativ* zur l -Typ-Verdopplungskonstante im ersten angeregten Zustand, und wie gehabt stehen die offenen Symbole für durch Interpolation abgeschätzte Werte.

Mit den in Tabelle 7.4 und 7.6 aufgeführten spektroskopischen Rotationskonstanten lassen sich nun wieder l -Typ-Verdopplungskonstanten für den ersten, dritten und fünften sowie zusätzlich auch für den siebten angeregten Zustand der ClCN-Knickschwingung ν_5 von ClCNO berechnen; die für beide Isotopomere resultierenden Konstanten sind in Tabelle 7.8 zusammengefaßt. Die absoluten l -Typ-Verdopplungskonstanten q_5 unterscheiden sich für die Isotopomere $^{35}\text{ClCNO}$ und $^{37}\text{ClCNO}$ zwar etwas stärker als für die beiden Isotopomere $^{79}\text{BrCNO}$ und $^{81}\text{BrCNO}$, die relativen l -Typ-Verdopplungskonstanten $q_{5(\text{rel})}$ sind hingegen wieder bis auf drei signifikante Stellen identisch.

Wie bereits bei der qualitativen Interpretation des α -Typ-Rotationsspektrums angedeutet, ist die Vibrationsabhängigkeit der l -Typ-Verdopplungskonstante für die ClCN-Knickschwingung von ClCNO sehr ähnlich wie für die BrCN-Knickschwingung von BrCNO, und tatsächlich findet man quantitativ eine noch etwas deutlichere Abnahme der l -Typ-Verdopplungskonstante mit zunehmender Vibrationsanregung. Zur Illustration siehe hier auf Abbildung 7.9 verwiesen, die als Weiterführung von Abbildung 6.13 zu verstehen ist. Abschließend bleibt also festzuhalten, daß sich offenbar eine nur wenig höhere Barriere zur Linearität und eine kleinere reduzierte Masse für die ClCN-Knickschwingung von ClCNO weitgehend kompensieren und mithin ein sehr ähnliches Termschema und eine sehr ähnliche Satellitenstruktur resultieren wie für die BrCN-Knickschwingung von BrCNO.

7.5.2 Analyse nach dem konventionellen Ansatz

Entsprechend den α -Typ-Rotationsübergängen von BrCNO können auch die α -Typ-Rotationsübergänge von ClCNO im Grundzustand und in angeregten Zuständen der extrem anharmonischen ClCN-Knickschwingung weder mit dem konventionellen Modell eines gewinkelten, eines fast prolatischen Moleküls noch mit dem konventionellen Modell eines linearen Moleküls analysiert werden. Bei näherem Hinsehen sind auch beim ClCNO die spektroskopischen Zentrifugalverzerrungskonstanten D_{ps} gerade in den Subzuständen $(2\nu_5^2)^{2e}$ und $(2\nu_5^2)^{2f}$ sehr ähnlich, liegen wieder vergleichsweise schwache, hybridartige Resonanzen vor, die weder als l -Typ-Resonanz in einem linearen Molekül noch als k_a -Typ-Resonanz in einem gewinkelten, einem fast prolatischen Molekül beschrieben werden können. Von daher wurde auch nicht mehr versucht, effektive Konstanten mit dem im letzten Kapitel vorgestellten Programm qlinc97 anzupassen.

7.6 Literaturverzeichnis

- [1] N. P. C. WESTWOOD, *persönliche Mitteilung* (1997).
- [2] G. MAIER UND J. H. TELES, **Isolierung und Photoisomerisierung von einfach substituierten Nitriloxiden**, *Angew. Chem.* **99**, 152–153 (1987).
- [3] J. H. TELES, **Matrixspektroskopische Untersuchungen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1988).
- [4] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Unstable Chloronitrile Oxide, ClCNO, and Its Stable Ring Dimer: Generation, Spectroscopy, and Structure**, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4939–4947 (1998).
- [5] E. GRYSZKIEWICZ-TROCHIMOWSKI, K. DYMOWSKI ET E. SCHMIDT, **Une nouvelle méthode de préparation de la dichloroformoxime**, *Bull. Soc. Chim. France* **5**, 597–598 (1948).
- [6] K. YAMADA, B. P. WINNEWISSER, AND M. WINNEWISSER, **Vibration-Rotation Interaction in HCNO Caused by Accidental Resonances and Enhanced by the Quasilinearity of the Molecule**, *J. Mol. Spectrosc.* **56**, 449–470 (1975).
- [7] A. GUARNIERI AND M. ANDOLFATTO, **Microwave and Millimeterwave Spectrum of Chlorofluoroacetylene(Cl–C \equiv C–F)**, *Z. Naturforsch.* **36a**, 899–901 (1981).
- [8] M. ANDOLFATTO, B. KLEIBÖMER, AND A. GUARNIERI, **Microwave and Millimeterwave Spectrum of Bromofluoroacetylene(Br–C \equiv C–F)**, *Z. Naturforsch.* **37a**, 1449–1453 (1982).

Kapitel 8

ABLEITUNG DER TERMSCHEMATA DER QUASILINEAREN KNICKSCHWINGUNGEN

In den beiden vorangegangenen Kapiteln konnte jeweils anhand der im a -Typ-Rotationsspektrum beobachteten Vibrationssatelliten nachgewiesen werden, daß sowohl die BrCN-Knickschwingung im Bromfulminat BrCNO als auch die ClCN-Knickschwingung im Chlorfulminat ClCNO ein ausgeprägt quasilineares Verhalten zeigen, nicht ganz unähnlich der CCC-Knickschwingung im Kohlenstoffsuboxid OC₃O. Um dieses Ergebnis näher quantifizieren zu können, ist jedoch für beide Knickschwingungen die genaue Kenntnis des jeweiligen Termschemas, der relativen Vibrationsenergien der einzelnen Subzustände unerlässlich.

Der einfachste Zugang zu den Termschemata hätte nun darin bestanden, im a -Typ-Rotationsspektrum für eine Reihe von Rotationsquantenzahlen die relativen Intensitäten der einzelnen Vibrationssatelliten zu bestimmen, so die relativen Populationen abzuschätzen und dann unter Annahme einer BOLTZMANN-Verteilung auf die Vibrationsenergien der Subzustände zurückzurechnen. Dieses Verfahren wurde im vorangegangenen Kapitel erfolgreich für die Zuordnung einiger Kombinationszustände von ClCNO angewendet, erweist sich bei näherer Betrachtung aber als wenig geeignet für eine quantitativ zuverlässige Charakterisierung der Termschemata: Wie dort ausgeführt, unterliegen die relativen Intensitäten der einzelnen Vibrationssatelliten von Rotationsquantenzahl zu Rotationsquantenzahl sehr starken Schwankungen, offenbar verursacht durch die nicht vollkommen konstanten Fluß- und Pyrolysebedingungen sowie vor allem durch die stark frequenzabhängige Ausgangsleistung des Oszillators. Mithin konnten die relativen Vibrationsenergien der Subzustände nur mit einem statistischen Fehler von rund $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$ angegeben werden, was für die beiden Subzustände des ersten angeregten Vibrationszustands bei beiden Molekülen einem relativen Fehler von etwa 100 % gleichkäme. Zusätzlich zu diesem statistischen Fehler müßte auch noch ein systematischer Fehler in Betracht gezogen werden, hervorgerufen einerseits durch die Änderung des „ a -Typ-Dipolmoments“, der Komponente μ_a des Dipolmoments in Richtung der a -Achse mit zunehmender Anregung der quasilinearen Knickschwingungen und andererseits durch die nicht ganz lineare Abhängigkeit der Intensitäten von der tatsächlichen Absorption, so daß diese Strategie nicht mehr weiter verfolgt wurde.

Stattdessen wurden parallel zwei andere Ansätze verfolgt: Zum einen wurde versucht, ein rotationsaufgelöstes Vibrationsspektrum zunächst der Fundamentalbande der quasilinearen BrCN-Knickschwingung von BrCNO im Submillimeterwellen-Bereich aufzuzeichnen, zum anderen sollte eine Analyse der beobachteten a -Typ-Rotationsübergänge mit dem Modell des halbstarren Knickschwingers (engl. *semirigid bender*) durchgeführt und die Vibrationsenergien der einzelnen Subzustände parallel zur Bestimmung einer effektiven Potentialfunktion berechnet werden.

Bevor hierauf jedoch im Detail eingegangen werden kann, sind zusätzlich zu den in Kapitel 6 eingeführten Definitionen einige weitere Anmerkungen zur verwendeten Nomenklatur notwendig: Eine *Bande* umfaßt alle Rotations-Vibrationsübergänge zwischen zwei definierten Vibrationszuständen. Hierbei wird unterschieden zwischen *Fundamentalbanden*, die vom Schwingungsgrundzustand ausgehen, und *heißen Banden*, die von thermisch angeregten Zuständen ausgehen. Banden, die in der Änderung der Vibrationsquantenzahlen übereinstimmen, werden zu einem *Bandensystem* zusammengefaßt. Analog zur Definition einer Bande soll eine *Subbande* alle Rotations-Vibrationsübergänge zwischen zwei definierten Subzuständen umfassen; abweichend von der herkömmlichen Definition besteht eine Subbande damit entweder aus einem *P-Zweig* mit $\Delta J = -1$ und einem *R-Zweig* mit $\Delta J = +1$ oder nur aus einem *Q-Zweig* mit $\Delta J = \pm 0$. Insbesondere im Zusammenhang mit der Behandlung einiger Kombinationszustände von Knickschwingungen in Kapitel 10 wird sich diese Definition jedoch als recht zweckmäßig erweisen. Wieder in Einklang mit der üblichen Definition wird die Rotationsquantenzahl im unteren Subzustand mit J'' bezeichnet, diejenige im oberen Subzustands hingegen mit J' . Unter dem *Termwert* eines Subzustands sollen die Termwerte seiner Niveaus abzüglich aller von der Rotationsquantenzahl abhängigen Beiträge wie $B_v[J(J+1)-k^2]$ verstanden werden.¹ Damit entspricht der *Ursprung* einer Subbande der Differenz der Termwerte der zugehörigen Subzustände, das augenscheinliche *Zentrum* einer Subbande weicht hiervon im wesentlichen um $B_v''k''^2 - B_v'k'^2$ ab. Um Mißverständnisse zu vermeiden, soll jedoch bei einem *Q-Zweig* nicht der Begriff *Zentrum*, sondern der Begriff *Anfang* verwendet werden.

8.1 Aufzeichnung des SubMMW-Spektrums von BrCNO

Aus den relativen Intensitäten in den jeweiligen *a*-Typ-Rotationsspektren ließ sich zumindest ableiten, daß das Bandenzentrum der Fundamentalbande sowohl der BrCN-Knickschwingung im Bromfulminat BrCNO als auch der ClCN-Knickschwingung im Chlorfulminat ClCNO vermutlich unterhalb von 30 cm^{-1} entsprechend 900 GHz liegen sollte, wohingegen die ersten heißen Banden in beiden Fällen erheblich darüber liegen dürften. Die hinsichtlich Empfindlichkeit und apparativem Aufwand günstigste Möglichkeit zur Charakterisierung der Termschemata dieser extrem anharmonischen Knickschwingungen wurde daher darin gesehen, mit Hilfe des Kölner Submillimeterwellen-Spektrometers zunächst rotationsaufgelöste Vibrationsspektren der Fundamentalbanden aufzuzeichnen, wobei mit BrCNO als dem etwas stabileren Halogenfulminat begonnen werden sollte. Zuvor war es jedoch unbedingt erforderlich, zu einer erheblich zuverlässigeren Abschätzung der Bandenzentren zu gelangen.

8.1.1 Abschätzung des Bandenzentrums der Fundamentalbande

Wie in Abschnitt 3.5.2 gezeigt, ist die *l*-Typ-Verdopplungskonstante q_t einer Knickschwingung in einem linearen Molekül auf der Basis einer Störungsrechnung 2. Ordnung gegeben durch:

$$q_t = 2 \frac{B_e^2}{\omega_t} \left(1 + 4 \sum_s \frac{\omega_t^2}{\omega_s^2 - \omega_t^2} \zeta_{ts}^2 \right), \quad (8.1)$$

wobei abweichend von Gleichung (3.113) das Symbol ω_t für die harmonische Frequenz der betreffenden Knickschwingung verwendet wird, um Verwechslungen vorzubeugen. Für tiefliegende

¹Wenn nicht anders vermerkt, werden Termwerte immer relativ zum Termwert des Grundzustands angegeben.

Knickschwingungen insbesondere kann der Coriolis-Term in guter Näherung vernachlässigt werden, und ersetzt man ferner die Rotationskonstante B_e in der Gleichgewichtskonfiguration durch die Rotationskonstante B_0 im Schwingungsgrundzustand, so erhält man schließlich für die harmonische Frequenz ω_t :

$$\omega_t \approx 2 \frac{B_0^2}{q_t} . \quad (8.2)$$

Für den Ursprung ω_t^* der Fundamentalbande einer zweidimensionalen Knickschwingung läßt sich nunmehr ganz allgemein formulieren:

$$\omega_t^* = f \frac{B_0^2}{q_t} , \quad (8.3)$$

wobei der Vorfaktor f für eine tiefliegende Knickschwingung in einem linearen Molekül näherungsweise zwei betragen sollte. Behandelt man hingegen den ersten b -Typ-Rotationsübergang eines gewinkelten Moleküls vom Typ des fast prolatsen Kreisels rein formal als Fundamentalübergang eines linearen Moleküls², so erhält man für den Vorfaktor f :

$$f \approx 2 \frac{A_0 (B_0 - C_0)}{(B_0 + C_0)^2} , \quad (8.4)$$

und mit $B_0 \approx C_0$ läßt sich diese Gleichung vereinfachen zu:

$$f \approx \frac{1}{2} \frac{A_0 (B_0 - C_0)}{B_0^2} . \quad (8.5)$$

Berücksichtigt man ferner die für planare Kreisel und damit annähernd auch für planare gewinkelte Moleküle gültige Beziehung:

$$\frac{1}{C_0} = \frac{1}{B_0} + \frac{1}{A_0} , \quad (8.6)$$

so gelangt man letzten Endes zu der einfachen Gleichung:

$$f \approx \frac{1}{2} \frac{A_0}{A_0 + B_0} . \quad (8.7)$$

Demnach sollte der Vorfaktor f für ein gewinkeltes Molekül vom Typ des fast prolatsen Kreisels mit $A_0 \gg B_0$ also um einhalb liegen.

Empirisch findet man nun für die jeweils tiefstliegende Knickschwingung in einigen Kettenmolekülen die in Tabelle 8.1 angegebenen Vorfaktoren. Erwartungsgemäß liegt der Vorfaktor

Tabelle 8.1 Empirische Vorfaktoren für einige Kettenmoleküle.

	Vorfaktor	Quelle
OCCCS	2.038	[1]
HCNO	1.772	[2]
OCCCO	1.307	[3]

für die weitgehend harmonische CCC-Knickschwingung im 3-Thioxopropadien-1-on OC₃S nahe zwei, für die anharmonische HCN-Knickschwingung in der Knallsäure HCNO bereits nur noch

²Zur Illustration mag hier nochmals Abbildung 1.1 dienen.

bei 1.8 und für die extrem anharmonische CCC-Knickschwingung im Kohlenstoffsuboxid OC_3O lediglich bei 1.3. Schätzt man auf dieser Grundlage für die BrCN-Knickschwingung im BrCNO einen Vorfaktor von (1.15 ± 0.20) und für die ClCN-Knickschwingung im ClCNO einen Vorfaktor von (1.10 ± 0.20) ab, so sollten die Bandenzentren der Fundamentalbanden bei (630 ± 110) GHz entsprechend $(21 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$ für die BrCN-Knickschwingung und bei (690 ± 130) GHz entsprechend $(23 \pm 4) \text{ cm}^{-1}$ für die ClCN-Knickschwingung liegen. Auf dieser Grundlage wurde zur Aufzeichnung des rotationsaufgelösten Vibrationsspektrums zunächst der Fundamentalbande der BrCN-Knickschwingung ein Oszillator gewählt, mit dem der Frequenzbereich zwischen 563.4 und 672.1 GHz abgedeckt werden konnte. Da auch hier der „physikalische“ Aspekt des Experiments bereits in Kapitel 4 abgehandelt worden ist, bleibt im folgenden wiederum nur noch der „chemische“ Aspekt zu diskutieren.

8.1.2 Konzeption des Experiments

Der Aufbau des Experiments wurde soweit wie möglich dem in Gießen verwendeten Aufbau angepaßt, wobei das Pyrolyserohr und der geschlossene Röhrenofen diesmal aber oberhalb des quellenseitigen Einlasses der Absorptionszelle aufgebaut werden mußten. Ferner mußte bedingt durch die baulichen Gegebenheiten eine wesentlich längere Wegstrecke zwischen Pyrolysezone und Absorptionszelle in Kauf genommen werden. Andererseits konnte der Druck diesmal direkt am Einlaß der Zelle gemessen werden, wozu wieder ein PIRANI-Manometer eingesetzt wurde. Die Länge der Absorptionszelle betrug rund 3.9 m, da das Vakuum-System aber an einem Abgang in der Mitte der Zelle angeschlossen wurde und wieder in einem Flußsystem gemessen wurde, dürfte die effektive Weglänge jedoch deutlich geringer gewesen sein. Das Vakuum-System selbst bestand hier aus einer mit flüssigem Stickstoff beschickten Kühlfalle und einer einfachen Rotationspumpe.

8.1.3 Durchführung der Messungen

Wieder bei größtmöglicher Flußgeschwindigkeit wurde in der Absorptionszelle bei laufender Pyrolyse ein Druck von etwa $0.6 \cdot 10^{-2}$ mbar eingeregelt; hierzu mußte der Vorläufer gelegentlich etwas erwärmt werden. Die eingestellte Pyrolysetemperatur schwankte leicht zwischen 600 und 650°C . Dieser Wert mußte von den Messungen im Millimeterwellen-Bereich übernommen werden, da auf Anhieb keine Übergänge von Bromfulminat BrCNO identifiziert werden konnten. Die wichtigsten Nebenprodukte bei der Pyrolyse waren jedoch wie schon in Gießen vor allem wieder Isocyanensäure HNCO und Knallsäure HCNO.

8.2 Auswertung des erhaltenen Spektrums

Das schließlich erhaltene Spektrum der Pyrolyseprodukte von Dibromformoxim Br_2CNOH im Submillimeterwellen-Bereich wurde entsprechend der im vorangegangenen Abschnitt dargelegten Aufgabenstellung zunächst allein in Hinblick auf die Fundamentalbande der quasilinearen BrCN-Knickschwingung von BrCNO untersucht. Nachdem jedoch alle Bemühungen zum Identifizieren von Rotations-Vibrationsübergängen erfolglos geblieben waren, verlagerte sich die Untersuchung auf a -Typ-Rotationsübergänge von BrCNO mit sehr hohen Rotationsquantenzahlen.

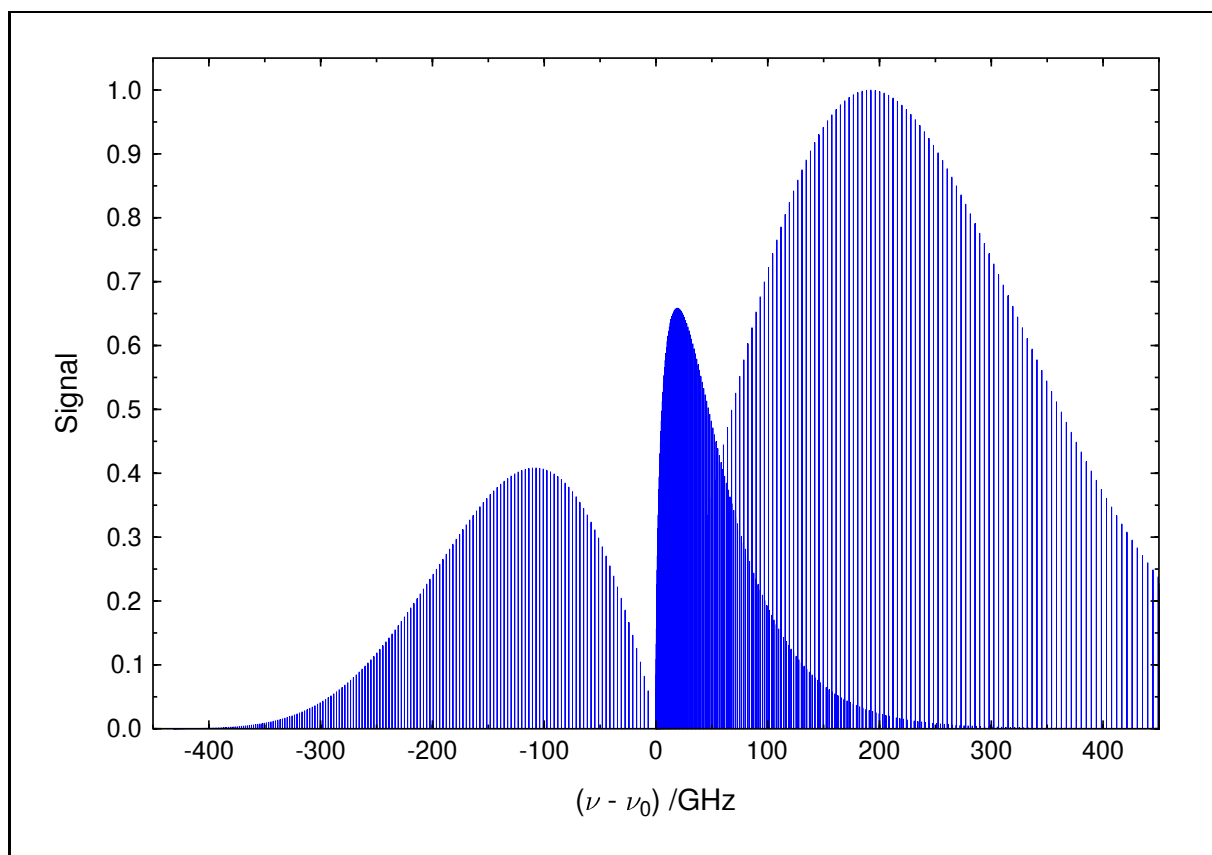


Abbildung 8.1 Berechnete Rotations-Vibrationsübergänge der BrCN-Fundamentale von BrCNO. Die starke Asymmetrie der relativen Intensitäten kommt durch den im fraglichen Frequenzbereich um 630 GHz noch nahezu quadratischen Frequenzfaktor zustande.

8.2.1 Rotations-Vibrationsübergänge von BrCNO

Da sowohl für den Grundzustand als auch für den Subzustand $(\nu_5^1)^{1e}$ des ersten angeregten Zustands der BrCN-Knickschwingung bereits sehr genau spektroskopische Konstanten bekannt waren, wurde ein erster Versuch zur Identifikation der Fundamentalbande mit dem interaktiven LOOMIS-WOOD-Programm LW51 von STROH [4] unternommen. Hierzu wurde das Bandenzentrum bei gegebenen Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten in kleinen Schritten zwischen 450 und 750 GHz entsprechend 15 und 25 cm^{-1} variiert. Bei korrektem Bandenzentrum hätte sich ein charakteristisches Muster von nahezu senkrecht untereinanderstehenden *P*-Zweig- und *R*-Zweig-Übergängen ergeben müssen, das jedoch in keinem Fall auch nur ansatzweise beobachtet werden konnte.

Nachdem dieser interaktive Ansatz für beide Isotopomere gescheitert war, wurde noch eine zweite, automatisierte Strategie verfolgt: Zunächst wurden ausgehend von den Übergangsfrequenzen der bekannten *a*-Typ-Rotationsübergänge im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand der BrCN-Knickschwingung die Übergangsfrequenzen der Rotations-Vibrationsübergänge der Fundamentalbande relativ zum Bandenursprung berechnet. Zur Illustration sei an dieser Stelle auf Abbildung 8.1 verwiesen. Anschließend wurde in der Programmiersprache C ein einfaches Programm mit dem Namen `pat` geschrieben, in welchem folgende Arbeitsgänge zusammengefaßt wurden: Zuerst wurden die aus dem Submillimeterwellen-Spektrum erzeugte Linienliste sowie eine Liste der soeben berechneten relativen Übergangsfrequenzen der intensivsten Rotations-Vibrationsübergänge eingelesen. Der Bandenursprung wurde nun in definierten Schritten von

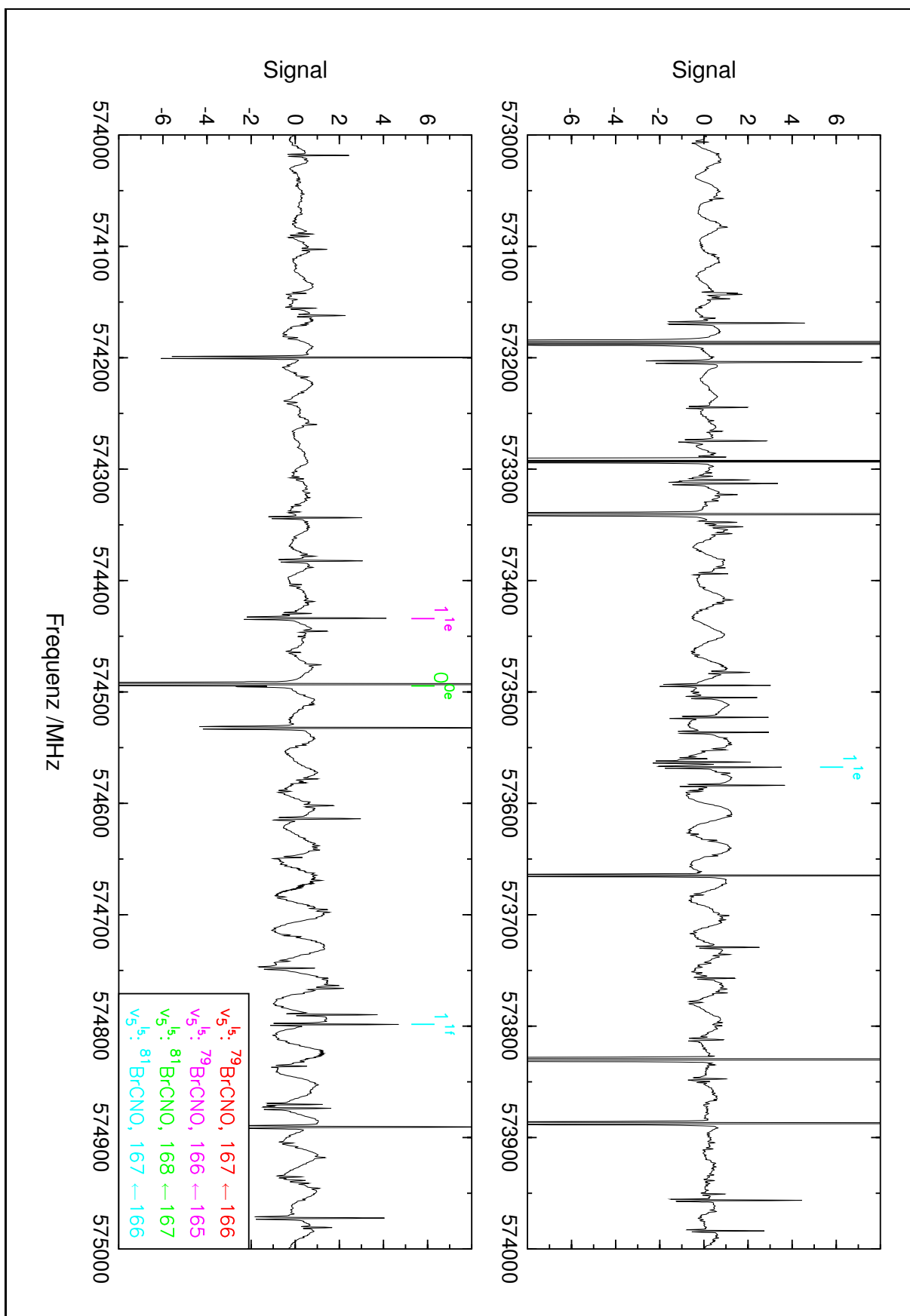


Abbildung 8.2 Übersichtsspektrum der Pyrolyseprodukte von Br_2CNOH um 574 GHz. Die zugeordneten a -Typ-Rotationsübergänge von BrCNO sind farbig markiert; bei den intensivsten Übergängen handelt es sich um a -Typ-Rotationsübergänge von HNCO und HCNO .

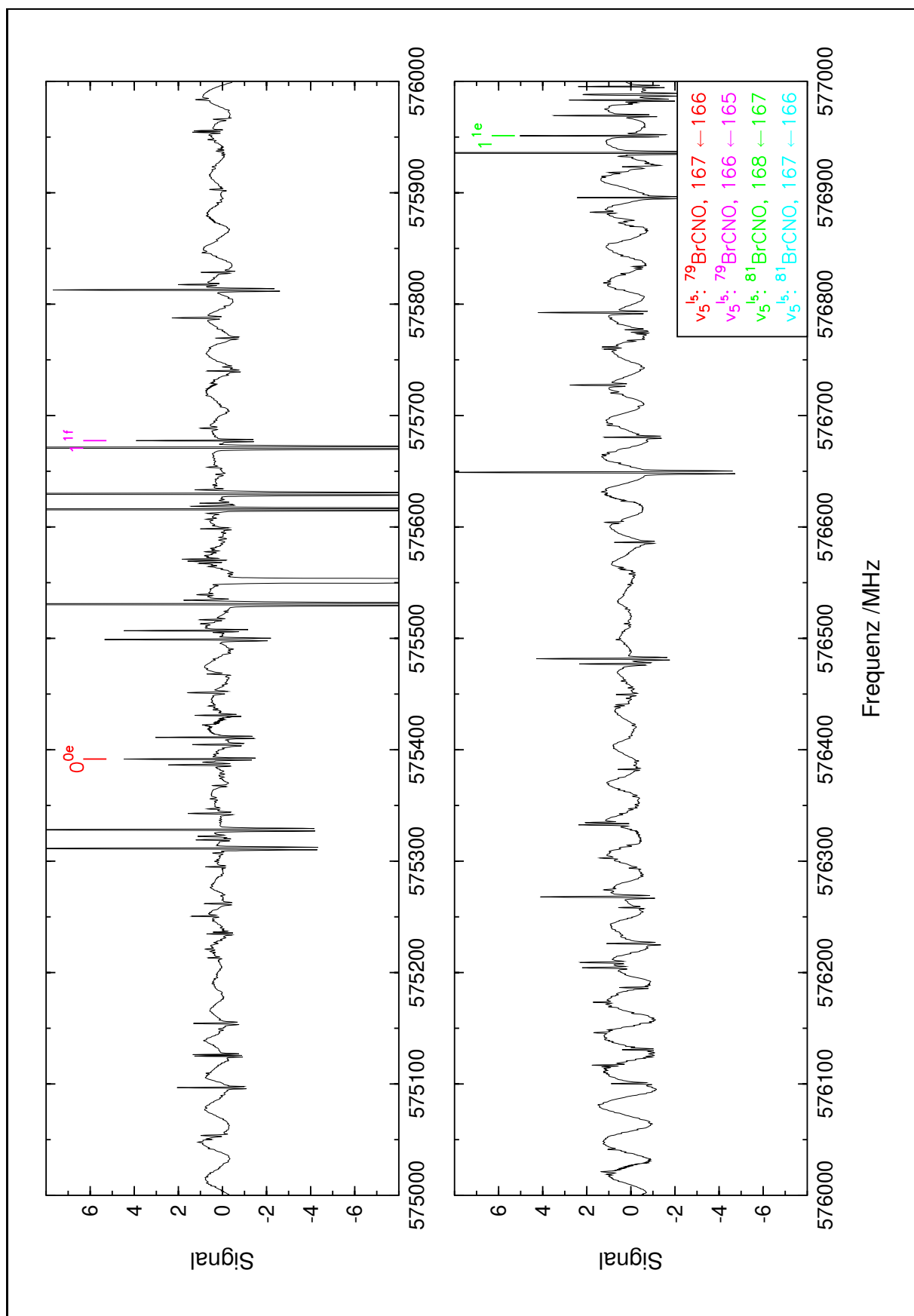


Abbildung 8.3 Übersichtsspektrum der Pyrolyseprodukte von Br_2CNOH um 576 GHz. Die zugeordneten α -Typ-Rotationsübergänge von BrCNO sind wie in Abbildung 8.1 markiert; die intensivsten Übergänge sind auch hier allesamt α -Typ-Rotationsübergängen von HNCO und HCNO zuzuordnen.

10 kHz wieder zwischen 450 GHz und 750 GHz entsprechend 15 und 25 cm^{-1} variiert und jedesmal die absoluten Übergangsfrequenzen der intensivsten Rotations-Vibrationsübergänge berechnet. Danach wurde bestimmt, wieviele dieser Rotations-Vibrationsübergänge in den untersuchten Frequenzbereich zwischen 563.4 und 672.1 GHz fallen müßten und schließlich ermittelt, für wieviele der Rotations-Vibrationsübergänge tatsächlich eine Absorption im Spektrum beobachtet werden konnte. Da hierbei sowohl die berechneten als auch die beobachteten Übergangsfrequenzen mit einer Unsicherheit von bis zu 100 kHz behaftet waren, wurde der Schwellenwert für eine Übereinstimmung etwas großzügig mit 250 kHz angesetzt. Trotzdem konnte für keines der beiden Isotopomere bei irgendeinem Bandenursprung eine signifikante Anzahl von Übereinstimmungen gefunden werden.

Für diesen Mißerfolg sind nun mehrere Ursachen in Betracht zu ziehen: Zunächst wäre denkbar, daß der tatsächliche Bandenursprung unterhalb von 450 oder oberhalb von 750 GHz liegt. Allerdings würde es wenig Sinn machen, das Suchintervall noch weiter auszudehnen, da dann die in den untersuchten Frequenzbereich zwischen 563.4 und 672.1 GHz fallenden Übergänge entweder zu schwach oder nur noch mit großen Unsicherheiten zu prognostizieren wären. Als weitere Ursache könnte in Frage kommen, daß der Partialdruck an BrCNO in der Absorptionszelle diesmal nur sehr gering war, und schließlich ist es auch denkbar, daß die gesuchten Übergänge nur eine sehr geringe Intensität haben.

8.2.2 Hohe α -Typ-Rotationsübergänge von BrCNO

Im Verlauf der Suche nach Rotations-Vibrationsübergängen wurden die ersten α -Typ-Rotationsübergänge mit Rotationsquantenzahlen um 170 eher zufällig gefunden. Zu einem späteren Zeitpunkt wurde dann im Submillimeterwellen-Spektrum auch gezielt nach einzelnen Serien von α -Typ-Rotationsübergängen gesucht. Die meisten dieser Serien waren jedoch sehr lückenhaft und konnten auf der Grundlage der aus dem Millimeterwellen-Spektrum verfügbaren Informationen nicht zweifelsfrei zugeordnet werden. Mit Sicherheit konnten durch Extrapolation für die beiden Isotopomere $^{79}\text{BrCNO}$ und $^{81}\text{BrCNO}$ lediglich die Serien des Schwingungsgrundzustands und der beiden Subzustände des ersten angeregten Zustands der BrCN-Knickschwingung zugeordnet werden. In Abbildung 8.2 und 8.3 ist in diesem Zusammenhang illustriert, wie weit die Vibrationssatelliten in diesem Frequenzbereich bereits auseinandergezogen sind.

Die Übergangsfrequenzen aus dem Submillimeterwellen-Bereich wurden schließlich gemeinsam mit den Übergangsfrequenzen aus dem Millimeterwellen-Bereich analysiert und erneut spektroskopische Konstanten nach Gleichung (1.11) angepaßt. Hierbei mußte jedoch für die Übergangsfrequenzen aus dem Submillimeterwellen-Bereich eine zehnfach höhere experimentelle Unsicherheit von 100 kHz zugrundegelegt werden. Die erhaltenen Konstanten sind in Tabelle 8.2 aufgeführt; eine Zusammenstellung aller Übergangsfrequenzen aus dem Submillimeterwellen-Bereich findet sich in Anhang E. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß ungeachtet der sehr hohen Rotationsquantenzahlen von bis zu etwa 190 in keinem Fall mehr als vier spektroskopische Konstanten angepaßt werden mußten.

Immerhin stand nunmehr fest, daß offenbar doch ein hinreichender Partialdruck an BrCNO in der Absorptionszelle vorhanden war, und damit fiel ein zu niedriger Partialdruck als mögliche Ursache für den Mißerfolg bei der Suche nach Rotations-Vibrationsübergängen der Fundamentalbande der BrCN-Knickschwingung aus. Damit verblieben als denkbare Ursachen noch ein

Tabelle 8.2 Spektroskopische Konstanten für $^{79}\text{BrCNO}$ und $^{81}\text{BrCNO}$ im Grundzustand und im ersten angeregten Zustand der BrCN-Knickschwingung.

Subzustand	B_{ps}/MHz	D_{ps}/Hz	$H_{\text{ps}}/\mu\text{Hz}$	L_{ps}/pHz	σ/Hz
$^{79}\text{BrCNO}$					
Grund	1 739.930 140 (41)	339.921 (11)	766.37 (48)	-330.9 (64)	10.5
$(\nu_5^1)^{1e}$	1 743.917 799 (45)	268.027 (12)	501.49 (53)	-785.0 (73)	11.1
$(\nu_5^1)^{1f}$	1 749.437 526 (49)	306.761 (14)	669.00 (59)	-1 038.0 (79)	12.1
$^{81}\text{BrCNO}$					
Grund	1 726.961 882 (44)	335.115 (12)	747.72 (51)	-298.3 (69)	10.8
$(\nu_5^1)^{1e}$	1 730.936 915 (42)	264.418 (12)	491.11 (40)	-759.7 (68)	10.6
$(\nu_5^1)^{1f}$	1 736.379 138 (41)	302.356 (11)	654.30 (48)	-1 009.3 (65)	10.1

zu großer Fehler bei der Abschätzung des Bandenzentrums sowie eine zu geringe Intensität der gesuchten Übergänge.

8.3 Die Halogenfulminate als halbstarre Knickschwinger

Nachdem im Submillimeterwellen-Spektrum von Bromfulminat BrCNO vorerst keine Rotations-Vibrationsübergänge der Fundamentalbande der quasilinearen BrCN-Knickschwingung identifiziert werden konnten, wurde wegen der noch ungünstigeren Ausgangslage bis auf weiteres von der Aufzeichnung des Submillimeterwellen-Spektrums von Chlorfulminat ClCNO abgesehen. Auch die Suche nach heißen Banden in höheren Frequenzbereichen erschien vor diesem Hintergrund nur wenig erfolgversprechend.

Stattdessen konzentrierte sich die Untersuchung der Termschemata der quasilinearen Knickschwingungen nunmehr auf die Analyse der α -Typ-Rotationsübergänge beider Moleküle mit dem Modell des halbstarren Knickschwingers, die in Zusammenarbeit mit Stephen Ross³ unter Verwendung von dessen Programm GSRB durchgeführt wurde und im Februar 1999 ihren vorläufigen Abschluß fand. Wie schon in Abschnitt 3.4.4 erwähnt, läßt sich dieses Programm auf jedes planare Molekül mit einer Knickschwingung großer Amplitude anwenden [5], wobei neben den Bindungslängen auch die anderen Bindungswinkel mit der Knickschwingung großer Amplitude variieren können.

8.3.1 Analyse der α -Typ-Rotationsübergänge von BrCNO

Bedingt durch den erheblichen numerischen Aufwand konnten zur Analyse der α -Typ-Rotationsübergänge von BrCNO in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung nur Übergänge bis einschließlich $J = 9 \leftarrow 8$ berücksichtigt werden. Da experimentelle Übergangsfrequenzen für die beiden Isotopomere $^{79}\text{BrCNO}$ und $^{81}\text{BrCNO}$ erst ab $J = 15 \leftarrow 14$ zur Verfügung standen, mußten die zugehörigen Übergangsfrequenzen unter Verwendung der spektroskopischen Konstanten in Tabelle 6.3 und 6.4 extrapoliert werden. Eine Zusammenstellung aller extrapolierten Übergangsfrequenzen kann Anhang E entnommen werden.

Die anzupassende effektive Potentialfunktion $V_{\text{eff}}(\rho)$ wurde in Erwartung einer mäßigen Barriere zur Linearität nach BARROW, DIXON und DUXBURY als leicht modifizierte quadratische Senke

³Stephen C. Ross, Department of Physics, University of New Brunswick, Fredericton NB E3B 5A3, Canada

mit LORENTZ-Buckel parametrisiert [6]:

$$V_{\text{eff}}(\rho) = \frac{H (1 + c\rho^2) f_{\alpha\alpha} (\rho^2 - \rho_m^2)^2}{f_{\alpha\alpha}\rho_m^4 + [8H (1 + c\rho^2) - f_{\alpha\alpha}\rho_m^2] \rho^2}. \quad (8.8)$$

Die Knickschwingungs-Koordinate ρ ist wie in Abbildung 3.4 und 3.5 illustriert als Komplement des Winkels γ der Knickschwingung großer Amplitude definiert, und ρ_m bezeichnet den Ort des Potentialminimums. Entsprechend steht $f_{\alpha\alpha}$ für die harmonische Kraftkonstante, und der Parameter c erfaßt zusätzlich eine leichte Anharmonizität im Bereich des Potentialminimums. Schließlich entspricht H der Höhe der Barriere zur Linearität.

Für die Kernabstände und den CNO-Winkel im Potentialminimum wurden die bisher besten *ab initio* -Werte zugrunde gelegt, die von KOPUT auf CCSD(T)/cc-pVQZ -Niveau (*frozen core*) bestimmt wurden [7] und in Tabelle 8.3 zusammengefaßt sind. Diese Werte erscheinen insofern

Tabelle 8.3 Auf CCSD(T)/cc-pVQZ -Niveau (*frozen core*) berechnete Geometrien von BrCNO als Funktion des BrCN-Winkels [7].

$a(\text{BrCN}) / \text{deg}$	180.00 *	170.00 *	160.00 *	154.80	150.00 *	140.00 *
ρ / rad	0.000 00	0.174 53	0.349 07	0.439 82	0.523 60	0.698 13
$r(\text{BrC}) / \text{pm}$	179.25	179.45	180.04	180.50	181.03	182.45
$r(\text{CN}) / \text{pm}$	116.32	116.48	116.96	117.32	117.70	118.64
$r(\text{NO}) / \text{pm}$	120.83	120.75	120.53	120.37	120.20	119.84
$a(\text{CNO}) / \text{deg}$	180.00	177.14	174.38	173.04	171.83	169.66
$E / hc / \text{cm}^{-1}$	95.0	67.8	13.8	0.0	15.1	207.8

* Bei der Geometrie-Optimierung festgehalten.

plausibel, als hier tatsächlich eine mäßige Barriere zur Linearität von 95 cm^{-1} vorausgesagt wird. Für die Variation der Kernabstände mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ wurde aus den in Tabelle 8.3 angegebenen Werten abgeleitet:

$$\begin{aligned} \Delta r(\text{BrC}) / \text{pm} &= 6.557 \cdot (\rho / \text{rad})^2 \\ \Delta r(\text{CN}) / \text{pm} &= 4.768 \cdot (\rho / \text{rad})^2 \\ \Delta r(\text{NO}) / \text{pm} &= -2.038 \cdot (\rho / \text{rad})^2. \end{aligned} \quad (8.9)$$

Obige Gleichungen beziehen sich jeweils auf eine im Bogenmaß angegebene Knickschwingungs-Koordinate, da das Programm GSRB intern im Bogenmaß rechnet. Auffallend ist, daß sowohl der BrC-Abstand als auch der CN-Abstand mit der Auslenkung des BrCN-Winkels deutlich größer werden, wohingegen der NO-Abstand um etwa ein Drittel dieses Betrages kleiner wird. Die Variation des CNO-Winkels mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ ergibt sich unmittelbar aus dem CNO-Winkel im Potentialminimum.

Nach einer Reihe von Testläufen wurde abschließend so vorgegangen, daß neben den Parametern der Potentialfunktion $V_{\text{eff}}(\rho)$ auch der BrC-Abstand im Potentialminimum angepaßt wurde, wohingegen der CN-Abstand und der NO-Abstand wie auch der CNO-Winkel auf ihren jeweiligen *ab initio* -Werten festgehalten wurden. Zusätzlich wurde für die aus den *ab initio* -Werten abgeleiteten Änderungen der Kernabstände mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ , wie sie in Gleichung (8.9) angegeben sind, ein gemeinsamer Skalierungs-Faktor ϕ angepaßt. In einem ergänzenden Durchlauf wurde auch noch der CN-Abstand im Potentialminimum angepaßt. Hingegen war es mit den vorhandenen Daten von nur zwei Isotopomeren nicht möglich, alle drei

Kernabstände gleichzeitig anzupassen.

Die aus beiden Durchläufen erhaltenen Konstanten sind in Tabelle 8.4 zusammengefaßt, wobei

Tabelle 8.4 Mit dem Programm GSRB angepaßte Parameter für die BrCN-Knickschwingung von BrCNO.

		Durchlauf I	Durchlauf II
ρ_m	/rad	0.478 74 (73)	0.478 77 (73)
$f_{\alpha\alpha}$	/aJ rad ⁻²	0.081 16 (53)	0.081 15 (53)
c	/rad ⁻²	-0.043 8 (19)	-0.043 8 (19)
H	/cm ⁻¹	130.82 (56)	130.81 (56)
$r_m(\text{BrC})$	/pm	180.548 (25)	180.28 (50)
$r_m(\text{CN})$	/pm	117.32 *	117.63 (57)
$r_m(\text{NO})$	/pm	120.37 *	120.37 *
$a_m(\text{BrCN})$	/deg	152.570 (42)	152.568 (42)
$a_m(\text{CNO})$	/deg	173.04 *	173.04 *
ϕ		1.153 0 (81)	1.155 2 (91)
σ	/MHz	1.332	1.334

* Festgehalten. Siehe Text.

zum leichteren Vergleich neben dem Ort ρ_m des Potentialminimums auch der komplementäre BrCN-Winkel aufgeführt ist. Bei beiden Durchläufen resultierte eine nahezu identische Standardabweichung, die erwartungsgemäß rund 1 MHz beträgt. Die Konstanten der Potentialfunktion unterscheiden sich praktisch nicht, und gleiches gilt auch für den Skalierungs-Faktor ϕ . Die zusätzliche Anpassung des CN-Abstands im Potentialminimum wirkt sich damit im wesentlichen nur auf den BrC-Abstand im Potentialminimum aus, was jedoch nicht weiter überraschend ist, da für beide Parameter *a priori* eine starke Korrelation erwartet werden mußte. Wegen der entsprechend großen Unsicherheit der simultan angepaßten Kernabstände soll für die folgenden Betrachtungen grundsätzlich von den in Durchlauf I mit festgehaltenem CN-Abstand erhaltenen Konstanten ausgegangen werden.

Vergleicht man diese Konstanten mit den *ab initio* -Werten, so findet man für den BrC-Abstand im Potentialminimum eine sehr gute Übereinstimmung, und auch der BrCN-Winkel ist nur um 2.2° kleiner. Demhingegen ist die mittlere Variation der Kernabstände mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ , mit dem BrCN-Winkel um etwa 15 % größer als berechnet, und vor allem ist die angepaßte Barriere zur Linearität mit 131 cm⁻¹ um mehr als ein Drittel höher als die berechnete Barriere von 95 cm⁻¹. Hierzu ist jedoch folgendes anzumerken: Wie in Gleichung (3.105) ausgeführt, gehen in die effektive Potentialfunktion eines halbstarren Knickschwingers immer auch Beiträge durch die Normalschwingungen kleiner Amplitude ein, hier namentlich Beiträge durch die drei Streckschwingungen und die CNO-Knickschwingung in ihren jeweiligen Grundzuständen. Somit kann eine Übereinstimmung beider Barrieren grundsätzlich nicht erwartet werden. Hinzu kommt, daß auf der einen Seite auch das Modell des halbstarren Knickschwingers letztlich nur eine Näherung darstellt, und daß auf der anderen Seite eine *ab initio* -Berechnung auch auf CCSD(T)/cc-pVTZ -Niveau immer nur eine unvollständige Annäherung an die exakte Energiehyperfläche sein kann. Kritisch ist hier insbesondere anzumerken, daß die Elektronenkorrelation der Rumpfelektronen nicht berücksichtigt wurde, und ein weiteres Problem sind die im Umfeld eines Brom-Kerns nicht mehr zu vernachlässigenden relativistischen Effekte. Eine annähernde Berücksichtigung relativistischer Effekte durch KOPUT führte bei festgehaltenen Geometrien

Tabelle 8.5 Resultierende Termwerte und Reihenentwicklungskonstanten für die Isotopomere $^{79}\text{BrCNO}$ und $^{81}\text{BrCNO}$ in angeregten Zuständen der BrCN-Knickschwingung.

	$^{79}\text{BrCNO}$			$^{81}\text{BrCNO}$		
	$(\frac{E}{hc})^{\text{srb}}/\text{cm}^{-1}$	$B_{\text{ps}}^{\text{srb}}/\text{MHz}$	$D_{\text{ps}}^{\text{srb}}/\text{Hz}$	$(\frac{E}{hc})^{\text{srb}}/\text{cm}^{-1}$	$B_{\text{ps}}^{\text{srb}}/\text{MHz}$	$D_{\text{ps}}^{\text{srb}}/\text{Hz}$
Grund	51.2 *	1 740.133	238	51.1 *	1 727.169	235
$(\nu_5^1)^{1e}$	67.2	1 743.842	166	67.1	1 730.862	164
$(\nu_5^1)^{1f}$	67.2	1 749.521	205	67.1	1 736.462	202
$(2\nu_5^2)^{2e}$	100.8	1 754.183	165	100.7	1 741.104	162
$(2\nu_5^2)^{2f}$	100.8	1 754.183	160	100.7	1 741.104	158
$(3\nu_5^3)^{3e/f}$	146.7	1 761.668	154	146.6	1 748.532	152
$(4\nu_5^4)^{4e/f}$	202.2	1 768.980	149	202.0	1 755.788	147
$(5\nu_5^5)^{5e/f}$	265.4	1 776.100	146	265.1	1 762.855	144
$(6\nu_5^6)^{6e/f}$	335.3	1 783.040	145	335.0	1 769.743	143
$(7\nu_5^7)^{7e/f}$	411.1	1 789.819	145	410.6	1 776.471	143
$(8\nu_5^8)^{8e/f}$	492.0			491.5		
$(9\nu_5^9)^{9e/f}$	577.6			577.0		
$(2\nu_5^0)^{0e}$	151.7	1 736.690	93	151.5	1 723.738	92
$(3\nu_5^1)^{1e}$	193.2	1 747.315	99	193.0	1 734.306	98
$(3\nu_5^1)^{1f}$	193.2	1 753.474	125	193.0	1 740.380	123
$(4\nu_5^2)^{2e}$	245.2	1 760.395	142	244.9	1 747.269	139
$(4\nu_5^2)^{2f}$	245.2	1 760.395	118	244.9	1 747.269	116
$(5\nu_5^3)^{3e/f}$	305.4	1 769.043	131	305.0	1 755.852	129
$(6\nu_5^4)^{4e/f}$	372.4	1 776.974	132	371.9	1 763.723	130
$(7\nu_5^5)^{5e/f}$	445.4	1 784.447	134	444.8	1 771.140	132
$(8\nu_5^6)^{6e/f}$	523.6	1 791.592	136	523.0	1 778.232	134
$(9\nu_5^7)^{7e/f}$	606.6			605.9		
$(10\nu_5^8)^{8e/f}$	694.0			693.2		
$(11\nu_5^9)^{9e/f}$	785.4			784.5		
$(4\nu_5^0)^{0e}$	268.8	1 751.438	14	268.5	1 738.366	14
$(5\nu_5^1)^{1e}$	334.1	1 757.671	59	333.7	1 744.585	58
$(5\nu_5^1)^{1f}$	334.1	1 765.106	77	333.7	1 751.915	76
$(6\nu_5^2)^{2e}$	402.3	1 770.429	164	401.8	1 757.226	161
$(6\nu_5^2)^{2f}$	402.3	1 770.429	85	401.8	1 757.225	84
$(7\nu_5^3)^{3e/f}$	474.9	1 778.709	123	474.3	1 765.444	121
$(8\nu_5^4)^{4e/f}$	552.2	1 786.451	125	551.4	1 773.129	123
$(9\nu_5^5)^{5e/f}$	633.8			632.9		
$(10\nu_5^6)^{6e/f}$	719.5			718.6		
$(11\nu_5^7)^{7e/f}$	809.1			808.1		
$(12\nu_5^8)^{8e/f}$	902.4			901.3		
$(6\nu_5^0)^{0e}$	415.2	1 766.438	-16	414.6	1 753.258	-15
$(7\nu_5^1)^{1e}$	493.6			493.0		
$(7\nu_5^1)^{1f}$	493.6			493.0		
$(8\nu_5^2)^{2e}$	573.4	1 781.760	239	572.7	1 768.470	234
$(8\nu_5^2)^{2f}$	573.4	1 781.759	61	572.7	1 768.470	60
$(9\nu_5^3)^{3e/f}$	655.9			655.0		
$(10\nu_5^4)^{4e/f}$	741.6			740.6		
$(11\nu_5^5)^{5e/f}$	830.6			829.5		
$(12\nu_5^6)^{6e/f}$	922.9			921.7		

* Alle Termwerte sind relativ zum Potentialminimum angegeben!

und einem am Brom-Atom auf cc-pV5Z vergrößerten Basissatz zu einer um 18.2 cm^{-1} höheren Barriere zur Linearität [7].

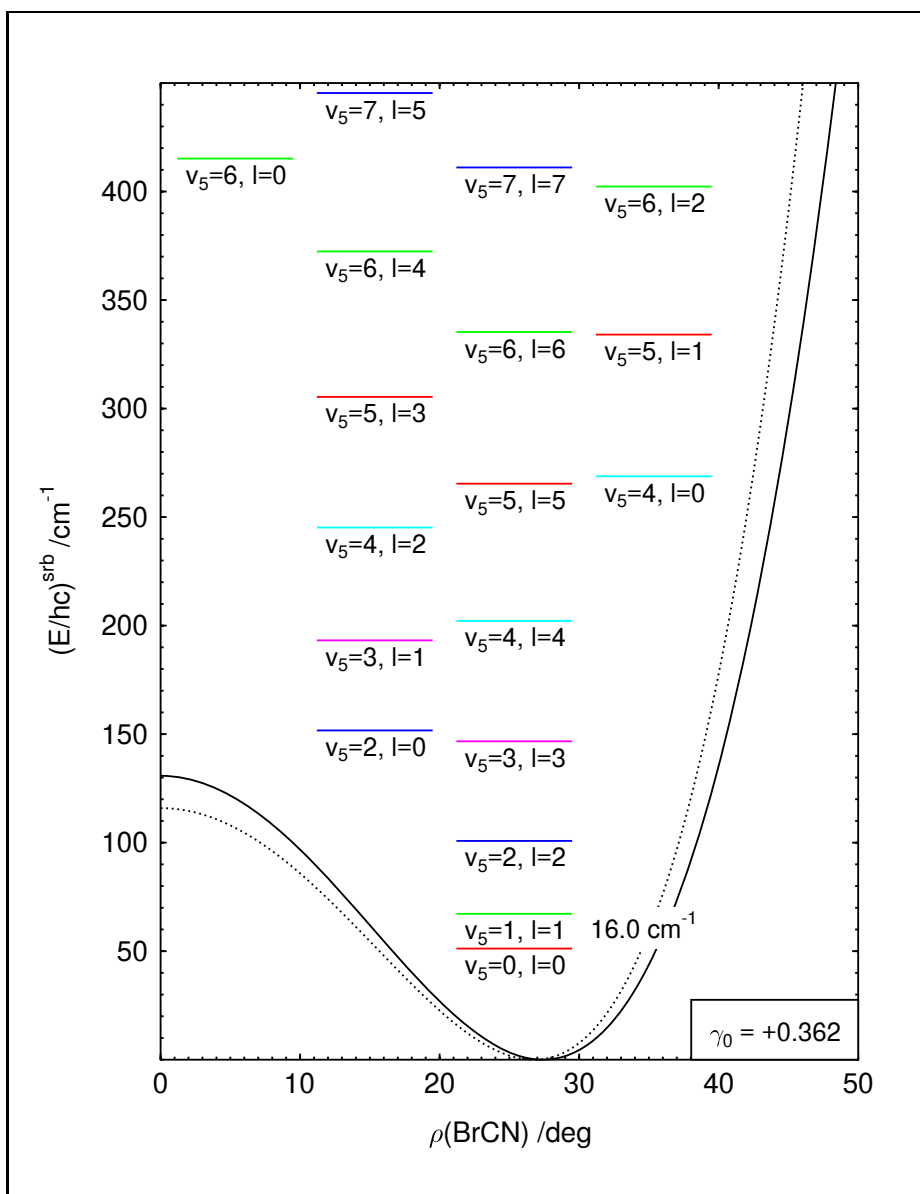


Abbildung 8.4 Angepaßte Potentialfunktion für die quasilineare BrCN-Knickschwingung von BrCNO und resultierende Termwerte für $^{79}\text{BrCNO}$. Die gepunktete Linie gibt die berechnete Potentialfunktion von KOPUT wieder [7]. Die Bezeichnung der Subzustände folgt der Terminologie eines linearen Moleküls.

8.3.2 Das Termschema der BrCN-Knickschwingung

Die aus der Analyse der α -Typ-Rotationsübergänge mit dem Modell des halbstarren Knickschwingers erhaltene effektive Potentialfunktion bestätigt noch einmal, daß es sich bei der BrCN-Knickschwingung im BrCNO um eine extrem anharmonische Knickschwingung handelt, die BrCNO zu einem hochgradig quasilinearen Molekül macht. Quantitativ ist die Barriere zur Linearität mit 131 cm^{-1} allerdings deutlich höher als zunächst angenommen; für die CCC-Knickschwingung im OC_3O wurde eine Barriere zur Linearität von lediglich 29 cm^{-1} bestimmt [9].

In Tabelle 8.5 sind für die Isotopomere $^{79}\text{BrCNO}$ und $^{81}\text{BrCNO}$ die Termwerte der einzelnen Subzustände der BrCN-Knickschwingung zusammengefaßt, wie sie aus der angepaßten Potentialfunktion, aus den in Durchlauf I angepaßten Parametern resultieren. Zusätzlich sind in obiger Tabelle auch Reihenentwicklungskonstanten $B_{\text{ps}}^{\text{srb}}$ und $D_{\text{ps}}^{\text{srb}}$ aufgeführt, die nach Gleichung (1.11)

an die resultierenden Übergangsfrequenzen der a -Typ-Rotationsübergänge angepaßt wurden. Vergleicht man diese Reihenentwicklungskonstanten mit den experimentellen Reihenentwicklungskonstanten in Tabelle 6.3 und 6.4, die ja die Grundlage für die Analyse bildeten, so findet man für die Rotationskonstanten $B_{\text{ps}}^{\text{srb}}$ in der Tat eine sehr gute Übereinstimmung, wohingegen die Zentrifugalverzerrungskonstanten $D_{\text{ps}}^{\text{srb}}$ systematisch um rund 100 Hz zu klein sind. Dies liegt letztlich darin begründet, daß im Modell des halbstarren Knickschwingers nur der Beitrag der Knickschwingung großer Amplitude zur Zentrifugalverzerrung erfaßt wird.

Bis 450 cm^{-1} oberhalb des Potentialminimums ist das Termschema zusammen mit der effektiven Potentialfunktion in Abbildung 8.4 illustriert. Wie bei den korrespondierenden Serien von a -Typ-Rotationsübergängen in Abbildung 6.9 entsprechen Farbgebung und Bezeichnung der Subzustände der Terminologie eines linearen Moleküls mit einer zweidimensionalen BrCN-Knickschwingung, wohingegen die Aufteilung in die verschiedenen Stapel der Terminologie eines gewinkelten, eines fast prolatsen Moleküls mit einer eindimensionalen BrCN-Knickschwingung entspricht: Mit $k_a = l$ stellt der mittlere Stapel den Grundzustand einer eindimensionalen BrCN-Knickschwingung dar, der linke Stapel den einfach angeregten Zustand und der rechte Stapel den zweifach angeregten Zustand. Damit entspricht ein Stapel von Subzuständen in Abbildung 8.4 jeweils einer Reihe von Serien in Abbildung 6.9. Der links außen eingetragene Subzustand gehört bereits zum dritten angeregten Zustand einer eindimensionalen BrCN-Knickschwingung.

Insbesondere läßt sich anhand von Abbildung 8.4 auch verstehen, wieso die spektroskopische Rotationskonstante im Subzustand $(2\nu_5^0)^{0e}$ kleiner ist als diejenige im Schwingungsgrundzustand: Der Schwingungsgrundzustand liegt energetisch noch weit unterhalb der Barriere zur Linearität, der anharmonische Potentialverlauf bewirkt hier lediglich eine leichte Verschiebung der Wellenfunktion der Kernbewegung und des Erwartungswerts des BrCN-Winkels weg vom Potentialminimum hin zur linearen Geometrie. Sehr viel stärker fällt diese Verschiebung hingegen beim Subzustand $(2\nu_5^0)^{0e}$ aus, der energetisch bereits etwas oberhalb der Barriere zur Linearität liegt. Dementsprechend nimmt das effektive Trägheitsmoment deutlich zu und die spektroskopische Rotationskonstante wird kleiner. Klassisch kann man sich vorstellen, daß das Molekül jetzt durch die lineare Geometrie „hindurchschwingt“. Im Subzustand $(4\nu_5^0)^{0e}$ erfolgt dieses „Hindurchschwingen“ mit einer größeren Amplitude, mit größeren Auslenkungen, und die spektroskopische Rotationskonstante wird wieder größer.

Bemerkenswert ist ferner, daß der Termwert des Subzustands $(2\nu_5^0)^{0e}$ bereits größer ist als der Termwert der Subzustände $(3\nu_5^3)^{3e/f}$. In dieser Hinsicht gleicht das Termschema der BrCN-Knickschwingung im BrCNO anders als unter der Annahme einer etwas niedrigeren Barriere zur Linearität zunächst erwartet bereits eher demjenigen einer eindimensionalen Knickschwingung in einem gewinkelten Molekül als demjenigen einer zweidimensionalen Knickschwingung in einem linearen Molekül. Dementsprechend liegt in der Terminologie eines linearen Moleküls auch der Ursprung der Fundamentalbande mit 16.0 cm^{-1} oder 480 GHz für beide Isotopomere deutlich tiefer als eingangs abgeschätzt.

Vor diesem Hintergrund wurde mit dem bereits vorgestellten Programm `pat` ein weiteres Mal versucht, im Submillimeterwellen-Spektrum die Fundamentalbande der BrCN-Knickschwingung zu identifizieren, wobei der Suchbereich für den Bandenursprung nach noch tieferen Frequenzen ausgedehnt wurde. Um auch die Übergangsfrequenzen von R -Zweig-Übergängen mit höheren Rotationsquantenzahlen relativ zum Bandenursprung hinreichend genau vorhersagen zu können,

wurden zusätzlich zu den *a*-Typ-Rotationsübergängen aus dem Millimeterwellen-Spektrum auch die später im Submillimeterwellen-Spektrum identifizierten *a*-Typ-Rotationsübergänge in die Berechnungen mit einbezogen. Dennoch konnte wieder für keines der beiden Isotopomere eine plausible Zuordnung für die Fundamentalbande gefunden werden. Damit erscheint es sehr wahrscheinlich, daß die gesuchten Übergänge tatsächlich eine zu geringe Intensität haben. Geht man nach dem oben Gesagten davon aus, daß es sich bei den gesuchten Übergängen sehr viel eher um die *b*-Typ-Rotationsübergänge eines gewinkelten Moleküls als um die Rotations-Vibrationsübergänge eines linearen Moleküls handelt, so läßt sich diese Annahme auch durch *ab initio*-Berechnungen der Elektronenverteilung bestätigen, nach denen das „*b*-Typ-Dipolmoment“, die Komponente μ_b des Dipolmoments in Richtung der *b*-Achse etwa zwei Größenordnungen kleiner ist als das „*a*-Typ-Dipolmoment“ [10], woraus sich für die Absorptionskoeffizienten bereits ein Unterschied von vier Größenordnungen ergibt.

Mit den in Tabelle 8.5 angegebenen Termwerten wurde schließlich der in Gleichung (1.10) definierte Quasilinearitätsparameter γ_0 , der Werte zwischen -1 für lineare Moleküle und $+1$ für gewinkelte Moleküle annehmen kann, zu $+0.362$ bestimmt, ein Wert, der recht deutlich über dem aus den Daten von VANDER AUWERA, JOHNS und POLYANSKY [3] für OC_3O errechneten Wert von -0.203 liegt. Auch hierin zeigt sich, daß BrCNO doch etwas „gewinkelter“ ist als zunächst vermutet.

8.3.3 Analyse der *a*-Typ-Rotationsübergänge von ClCNO

Für die Analyse des *a*-Typ-Rotationsspektrums von ClCNO in angeregten Zuständen der quasilinearen ClCN -Knickschwingung konnten analog zur Analyse des *a*-Typ-Rotationsspektrums von BrCNO in angeregten Zuständen der quasilinearen BrCN -Knickschwingung wieder nur Übergänge bis einschließlich $J = 9 \leftarrow 8$ berücksichtigt werden, die für die beiden Isotopomere $^{35}\text{ClCNO}$ und $^{37}\text{ClCNO}$ wieder durchgehend extrapoliert werden mußten. Eine Zusammenstellung aller extrapolierten Übergangsfrequenzen findet sich ebenfalls in Anhang E.

Auch die weitere Vorgehensweise war völlig analog wie bei der Analyse des *a*-Typ-Rotationsspektrums von BrCNO : Die effektive Potentialfunktion $V_{\text{eff}}(\rho)$ wurde wieder nach BARROW, DIXON und DUXBURY parametrisiert [6], und für die Kernabstände und den CNO-Winkel im Potentialminimum wurde wieder von den bisher besten *ab initio*-Werten ausgegangen, die ebenfalls von KOPUT auf $\text{CCSD(T)}/\text{cc-pVQZ}$ -Niveau (*frozen core*) bestimmt wurden [8] und Tabelle 8.6 entnommen werden können. Auch hier wird mit 159 cm^{-1} eine mäßige Barriere zur Linearität

Tabelle 8.6 Auf $\text{CCSD(T)}/\text{cc-pVQZ}$ -Niveau (*frozen core*) berechnete Geometrien von ClCNO als Funktion des ClCN -Winkels [8].

$a(\text{ClCN})$ /deg	180.00 *	170.00 *	160.00 *	152.18	140.00 *
ρ /rad	0.000 00	0.174 53	0.349 07	0.485 55	0.698 13
$r(\text{ClC})$ /pm	163.77	163.96	164.53	165.23	166.82
$r(\text{CN})$ /pm	116.10	116.28	116.83	117.47	118.76
$r(\text{NO})$ /pm	121.04	120.95	120.68	120.40	119.89
$a(\text{CNO})$ /deg	180.00	176.82	173.75	171.50	168.43
E/hc / cm^{-1}	158.7	121.2	38.2	0.0	181.5

* Bei der Geometrie-Optimierung festgehalten.

vorausgesagt, und für die Variation der Kernabstände mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ wurde aus den in Tabelle 8.6 aufgeführten Werten abgeleitet:

$$\begin{aligned}\Delta r(\text{ClC}) / \text{pm} &= 6.253 \cdot (\rho / \text{rad})^2 \\ \Delta r(\text{CN}) / \text{pm} &= 5.455 \cdot (\rho / \text{rad})^2 \\ \Delta r(\text{NO}) / \text{pm} &= -2.350 \cdot (\rho / \text{rad})^2 .\end{aligned}\tag{8.10}$$

Die Änderungen der Kernabstände mit der Knickschwingungs-Koordinate entsprechen damit tendenziell den für die BrCN-Knickschwingung von BrCNO abgeleiteten, sind aber relativ zu den Kernabständen in der linearen Geometrie generell etwas größer.

Schließlich wurde wieder so vorgegangen, daß der ClC-Abstand im Potentialminimum zusammen mit den Parametern der Potentialfunktion $V_{\text{eff}}(\rho)$ angepaßt wurde, der CN-Abstand und der NO-Abstand sowie der CNO-Winkel hingegen auf ihren jeweiligen *ab initio* -Werten festgehalten wurden. Wie gehabt wurde zusätzlich noch ein gemeinsamer Skalierungs-Faktor ϕ für die in Gleichung (8.10) aufgeführten, aus den *ab initio* -Werten abgeleiteten Änderungen der Kernabstände mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ angepaßt, und wieder wurde in einem ergänzenden Durchlauf auch noch der CN-Abstand im Potentialminimum angepaßt.

In Tabelle 8.7 sind die aus beiden Durchläufen erhaltenen Konstanten zusammengefaßt. Auffallend

Tabelle 8.7 Mit dem Programm GSRB angepaßte Parameter für die ClCN-Knickschwingung von ClCNO.

		Durchlauf I	Durchlauf II
ρ_{m}	/rad	0.501 03 (73)	0.501 41 (73)
$f_{\alpha\alpha}$	/aJ rad ⁻²	0.094 52 (60)	0.094 37 (60)
c	/rad ⁻²	-0.050 8 (22)	-0.050 0 (22)
H	/cm ⁻¹	166.86 (84)	166.73 (83)
$r_{\text{m}}(\text{ClC})$	/pm	165.249 (26)	164.71 (15)
$r_{\text{m}}(\text{CN})$	/pm	117.47 *	118.03 (15)
$r_{\text{m}}(\text{NO})$	/pm	120.40 *	120.40 *
$a_{\text{m}}(\text{ClCN})$	/deg	151.293 (42)	151.271 (42)
$a_{\text{m}}(\text{CNO})$	/deg	171.50 *	171.50 *
ϕ		1.206 7 (70)	1.211 7 (71)
σ	/MHz	3.029	3.002

* Festgehalten. Siehe Text.

ist, daß die Standardabweichung diesmal mehr als doppelt so groß ist wie für die BrCN-Knickschwingung von BrCNO. Da beim ClCNO auch Subzustände mit deutlich höheren Energien berücksichtigt wurden als beim BrCNO, ist dies vermutlich dadurch bedingt, daß die effektiven Potentialfunktionen bei höheren Energien weniger gut durch die Modellfunktion von BARROW *et al.* beschrieben werden können als bei niedrigeren Energien. Weiterhin fällt auf, daß die Standardabweichung bei zusätzlicher Anpassung des CN-Abstands im Potentialminimum diesmal doch signifikant abnimmt. Entsprechend sind verglichen mit der BrCN-Knickschwingung von BrCNO auch die Änderung des angepaßten ClC-Abstands und die Abweichung des angepaßten CN-Abstands von dessen *ab initio* -Wert sehr viel größer, wohingegen die Fehler der simultan angepaßten Kernabstände erheblich kleiner sind. Insgesamt deuten die letztgenannten Befunde

darauf hin, daß beim ClCNO die *ab initio* -Werte der Kernabstände und des CNO-Winkels nicht ganz so gut mit den effektiven Werten übereinstimmen wie beim BrCNO. Um möglichst konsistent zu bleiben, soll jedoch auch hier für alle kommenden Betrachtungen immer von den mit festgehaltenem CN-Abstand erhaltenen Konstanten ausgegangen werden.

Unter dieser Voraussetzung findet man allerdings „zufällig“ eine sehr gute Übereinstimmung des ClC-Abstands im Potentialminimum mit dem *ab initio* -Wert, auch ist der ClCN-Winkel diesmal nur um 0.9° kleiner. Andererseits ist die mittlere Variation der Kernabstände mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ , mit dem ClCN-Winkel sogar um mehr als 20 % größer als berechnet. Die angepaßte Barriere zur Linearität wiederum stimmt mit 167 cm^{-1} nahezu perfekt mit der berechneten Barriere von 159 cm^{-1} überein, vor dem Hintergrund des im Zusammenhang mit der Barriere zur Linearität für die BrCN-Knickschwingung von BrCNO Gesagten sollte diese Übereinstimmung aber keinesfalls überbewertet werden.

Eine Gegenüberstellung der für die XCN-Knickschwingungen von BrCNO und ClCNO erhaltenen Konstanten findet sich in Tabelle 8.8. Vergleicht man nun die skalierten Änderungen

Tabelle 8.8 Vergleich der für BrCNO und ClCNO mit festgehaltenem CN-Abstand angepaßten Parameter.

		BrCNO	ClCNO
ρ_m	/rad	0.478 74 (73)	0.501 03 (73)
$f_{\alpha\alpha}$	/aJ rad $^{-2}$	0.081 16 (53)	0.094 52 (60)
c	/rad $^{-2}$	-0.043 8 (19)	-0.050 8 (22)
H	/cm $^{-1}$	130.82 (56)	166.86 (84)
$r_m(\text{XC})$	/pm	180.548 (25)	165.249 (26)
$r_m(\text{CN})$	/pm	117.32 *	117.47 *
$r_m(\text{NO})$	/pm	120.37 *	120.40 *
$a_m(\text{XCN})$	/deg	152.570 (42)	151.293 (42)
$a_m(\text{CNO})$	/deg	173.04 *	171.50 *
$y(\text{XC})$	/pm rad $^{-2}$	7.560 (61) **	7.545 (53) **
$y(\text{CN})$	/pm rad $^{-2}$	5.498 (45) **	6.583 (46) **
$y(\text{NO})$	/pm rad $^{-2}$	-2.350 (19) **	-2.836 (20) **
σ	/MHz	1.332	3.029

* Festgehalten. Siehe Text.

** Skaliert. Siehe Text.

der Kernabstände mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ , mit dem XCN-Winkel anhand des Parameters y , der entsprechend Gleichung (8.9) und (8.10) gemäß

$$y = \frac{\Delta r}{\rho} \quad (8.11)$$

definiert ist, so bestätigen sich die bereits anhand der unskalierten *ab initio* -Werte getroffenen Aussagen: Qualitativ entsprechen sich die Änderungen für beide Moleküle, quantitativ sind die relativen Änderungen im Fall von ClCNO jedoch etwas ausgeprägter als im Fall von BrCNO. Auch die effektiven Potentialfunktionen für die BrCN-Knickschwingung von BrCNO und für die ClCN-Knickschwingung von ClCNO sind einander offenbar sehr ähnlich: Die harmonische Kraftkonstante $f_{\alpha\alpha}$ im Potentialminimum ist für die ClCN-Knickschwingung lediglich rund 15 % größer als für die BrCN-Knickschwingung, und die XCN-Winkel im Potentialminimum sind sogar nahezu identisch. Zudem ist die Barriere zur Linearität für die ClCN-Knickschwingung mit

Tabelle 8.9 Resultierende Termwerte und Reihenentwicklungskonstanten für die Isotopomere $^{35}\text{ClCNO}$ und $^{37}\text{ClCNO}$ in angeregten Zuständen der ClCN-Knickschwingung.

	$^{35}\text{ClCNO}$			$^{37}\text{ClCNO}$		
	$(\frac{E}{hc})^{\text{srb}}/\text{cm}^{-1}$	$B_{\text{ps}}^{\text{srb}}/\text{MHz}$	$D_{\text{ps}}^{\text{srb}}/\text{Hz}$	$(\frac{E}{hc})^{\text{srb}}/\text{cm}^{-1}$	$B_{\text{ps}}^{\text{srb}}/\text{MHz}$	$D_{\text{ps}}^{\text{srb}}/\text{Hz}$
Grund	63.2 *	2 573.094	416	63.0 *	2 511.752	398
$(\nu_5^1)^{1e}$	80.9	2 576.083	276	80.5	2 514.735	265
$(\nu_5^1)^{1f}$	80.9	2 586.973	365	80.5	2 525.168	349
$(2\nu_5^2)^{2e}$	119.2	2 591.628	283	118.6	2 529.801	272
$(2\nu_5^2)^{2f}$	119.2	2 591.628	264	118.6	2 529.801	254
$(3\nu_5^3)^{3e/f}$	172.0	2 601.839	262	171.1	2 539.766	251
$(4\nu_5^4)^{4e/f}$	236.0	2 611.870	255	234.8	2 549.560	244
$(5\nu_5^5)^{5e/f}$	309.2	2 621.664	251	307.7	2 559.125	240
$(6\nu_5^6)^{6e/f}$	390.3	2 631.225	249	388.4	2 568.463	238
$(7\nu_5^7)^{7e/f}$	478.4	2 640.569	248	476.1	2 577.590	237
$(8\nu_5^8)^{8e/f}$	572.5			569.8		
$(9\nu_5^9)^{9e/f}$	672.2			669.1		
$(2\nu_5^0)^{0e}$	184.6	2 566.011	170	183.9	2 504.744	165
$(3\nu_5^1)^{1e}$	231.9	2 579.475	162	230.9	2 518.018	156
$(3\nu_5^1)^{1f}$	231.9	2 591.039	219	230.9	2 529.090	210
$(4\nu_5^2)^{2e}$	292.3	2 599.210	258	290.8	2 537.188	245
$(4\nu_5^2)^{2f}$	292.3	2 599.210	197	290.8	2 537.188	189
$(5\nu_5^3)^{3e/f}$	362.5	2 611.231	226	360.6	2 548.932	216
$(6\nu_5^4)^{4e/f}$	440.8	2 622.232	227	438.5	2 559.679	217
$(7\nu_5^5)^{5e/f}$	526.2	2 632.582	229	523.5	2 569.792	219
$(8\nu_5^6)^{6e/f}$	618.0	2 642.467	232	614.8	2 579.449	222
$(9\nu_5^7)^{7e/f}$	715.3	2 651.995	234	711.7	2 588.758	224
$(10\nu_5^8)^{8e/f}$	817.8			813.8		
$(11\nu_5^9)^{9e/f}$	925.2			920.6		
$(4\nu_5^0)^{0e}$	323.1	2 585.656	-8	321.5	2 523.870	-5
$(5\nu_5^1)^{1e}$	400.1	2 592.960	80	398.1	2 531.186	79
$(5\nu_5^1)^{1f}$	400.1	2 606.778	120	398.1	2 544.408	116
$(6\nu_5^2)^{2e}$	480.6	2 612.559	335	478.1	2 550.212	314
$(6\nu_5^2)^{2f}$	480.6	2 612.559	129	478.1	2 550.212	125
$(7\nu_5^3)^{3e/f}$	566.5	2 624.103	218	563.5	2 561.498	207
$(8\nu_5^4)^{4e/f}$	657.8	2 634.858	218	654.3	2 572.011	208
$(9\nu_5^5)^{5e/f}$	754.2	2 645.041	221	750.2	2 581.962	211
$(10\nu_5^6)^{6e/f}$	855.6	2 654.786	224	851.1	2 591.486	214
$(11\nu_5^7)^{7e/f}$	961.6	2 664.181	228	956.5		
$(12\nu_5^8)^{8e/f}$	1 071.9			1 066.3		
$(6\nu_5^0)^{0e}$	497.6	2 606.618	-108	495.0	2 544.374	-95
$(7\nu_5^1)^{1e}$	591.4	2 608.888	28	588.3	2 546.775	30
$(7\nu_5^1)^{1f}$	591.4	2 625.379	67	588.3	2 562.553	67
$(8\nu_5^2)^{2e}$	686.7	2 627.957	525	683.1	2 565.251	488
$(8\nu_5^2)^{2f}$	686.7	2 627.956	74	683.1	2 565.251	73
$(9\nu_5^3)^{3e/f}$	785.2	2 638.455	240	780.9		
$(10\nu_5^4)^{4e/f}$	887.4	2 648.548	228	882.6		
$(11\nu_5^5)^{5e/f}$	993.4			988.0		
$(12\nu_5^6)^{6e/f}$	1 103.4			1 097.4		

* Auch hier sind alle Termwerte relativ zum Potentialminimum angegeben!

 167 cm^{-1} nur 36 cm^{-1} höher als diejenige für die BrCN-Knickschwingung.

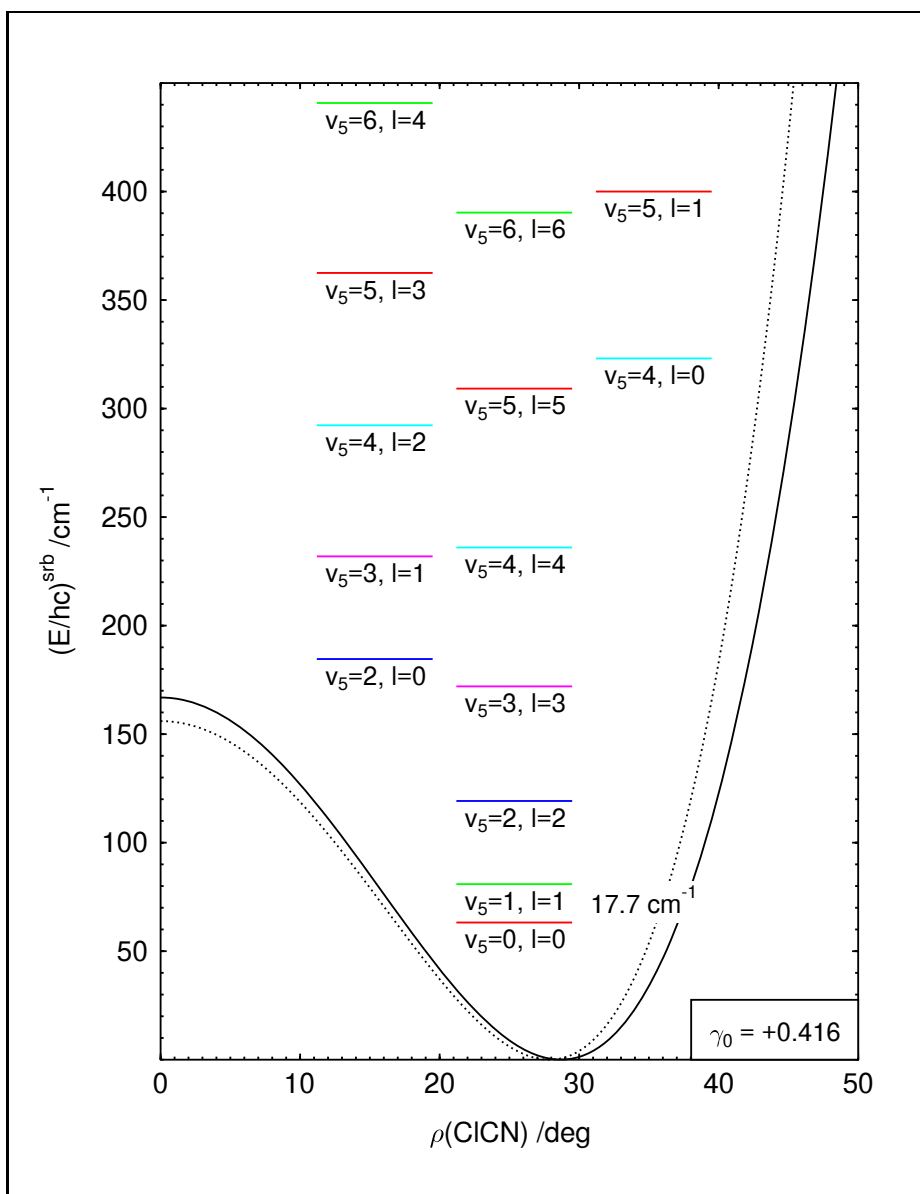


Abbildung 8.5 Angepaßte Potentialfunktion für die quasilineare ClCN-Knickschwingung von ClCNO und resultierende Termwerte für $^{35}\text{ClCNO}$. Die gepunktete Linie stellt wieder die von KOPUT berechnete Potentialfunktion dar [8], und auch hier folgt die Bezeichnung der Subzustände der Terminologie eines linearen Moleküls.

8.3.4 Das Termschema der ClCN-Knickschwingung

Damit bestätigt die Analyse der *a*-Typ-Rotationsübergänge mit dem Modell des halbstarren Knickschwingers auch für die ClCN-Knickschwingung im ClCNO den erwarteten extrem anharmonischen Charakter, und wiederum ist die Barriere zur Linearität mit 167 cm^{-1} quantitativ deutlich höher als zunächst angenommen, ist ClCNO „gewinkelter“ als zunächst vermutet.

Die Termwerte der einzelnen Subzustände der ClCN-Knickschwingung, wie sie für die Isotopomere $^{35}\text{ClCNO}$ und $^{37}\text{ClCNO}$ aus der angepaßten Potentialfunktion, aus den in Durchlauf I angepaßten Parametern resultieren, sind in Tabelle 8.9 zusammengefaßt. Zusätzlich sind dort auch wieder Reihenentwicklungskonstanten $B_{\text{ps}}^{\text{srB}}$ und $D_{\text{ps}}^{\text{srB}}$ aufgeführt, die nach Gleichung (1.11) an die resultierenden Übergangsfrequenzen der *a*-Typ-Rotationsübergänge angepaßt wurden.

Vergleicht man diese Reihenentwicklungskonstanten wieder mit den der Analyse zugrundeliegenden experimentellen Reihenentwicklungskonstanten in Tabelle 7.4 und 7.6, so ist die Übereinstimmung für die Rotationskonstanten $B_{\text{ps}}^{\text{srb}}$ nicht mehr ganz so gut wie bei der BrCN-Knickschwingung im BrCNO, vor allem sind aber die Zentrifugalverzerrungskonstanten $D_{\text{ps}}^{\text{srb}}$ wieder systematisch zu klein.

Graphisch ist das Termschema bis 450 cm^{-1} oberhalb des Potentialminimums zusammen mit der effektiven Potentialfunktion in Abbildung 8.5 illustriert. Wieder entsprechen Farbgebung und Bezeichnung der Subzustände der Terminologie eines linearen Moleküls mit einer zweidimensionalen ClCN-Knickschwingung, und wieder entspricht die Aufteilung in die verschiedenen Stapel der Terminologie eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls mit einer eindimensionalen ClCN-Knickschwingung: Mit $k_a = l$ gehört der mittlere Stapel zum Grundzustand, der linke Stapel zum ersten angeregten Zustand und der rechte Stapel zum zweiten angeregten Zustand einer eindimensionalen ClCN-Knickschwingung.

Wie bereits anhand der Satellitenstrukturen in den a -Typ-Rotationsspektren vermutet, liegt das Termschema der ClCN-Knickschwingung im ClCNO gegenüber dem Termschema der BrCN-Knickschwingung im BrCNO nur wenig näher beim gewinkelten Grenzfall, und es bestätigt sich, daß eine lediglich etwas höhere Barriere zur Linearität weitgehend durch die etwas geringere reduzierte Masse kompensiert wird, daß die Termwerte der einzelnen Subzustände mithin annähernd proportional zu höheren Energien hin verschoben werden. Quantitativ findet man einen um rund 0.05 größeren Quasilinearitätsparameter γ_0 von +0.417. Sowohl BrCNO als auch ClCNO sind damit auf der quadratischen Skala in Abbildung 1.1 etwa in der Mitte zwischen OC_3O und CH_2 einzuordnen.

8.4 Literaturverzeichnis

- [1] V. WAGENER, M. WINNEWISSER, AND M. BELLINI, **The Low-Lying Bending Vibration System ν_7 of OCCCS Observed at Doppler-Limited Resolution**, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 425–438 (1996).
- [2] B. P. WINNEWISSER, M. WINNEWISSER, AND F. WINTHER, **The Bending-Rotation Spectrum of Fulminic Acid and Deutero Fulminic Acid**, *J. Mol. Spectrosc.* **51**, 65–96 (1974).
- [3] J. VANDER AUWERA, J. W. C. JOHNS, AND O. L. POLYANSKY, **The Far Infrared Spectrum of C_3O_2** , *J. Chem. Phys.* **95**, 2299–2316 (1991).
- [4] F. STROH, M. WINNEWISSER, AND B. P. WINNEWISSER, **The High-Resolution Fourier Transform Infrared Spectrum of Isocyanogen, CNCN: Rovibrational Analysis of the ν_4 , ν_5 , and $\nu_4 + \nu_5$ Band Systems and the Fermi Dyad ν_3 and $2\nu_4$** , *J. Mol. Spectrosc.* **162**, 435–457 (1993).
- [5] S. C. ROSS, **OCCCS, NCNCS, NCNCO, and NCNNN as Semirigid Benders**, *J. Mol. Spectrosc.* **132**, 48–79 (1988).
- [6] T. BARROW, R. N. DIXON, AND G. DUXBURY, **The Renner Effect in a Bent Triatomic Molecule executing a Large Amplitude Bending Vibration**, *Mol. Phys.* **27**, 1217–1234 (1974).
- [7] J. KOPUT, **An *ab initio* Study on the Equilibrium Structure and XCN Bending Energy Levels of Halofulminates: BrCNO**, *Manuskript in Vorbereitung* (1998).

-
- [8] J. KOPUT, **An *ab initio* Study on the Equilibrium Structure and XCN Bending Energy Levels of Halofulminates: $ClCNO$** , *Manuskript in Vorbereitung* (1998).
 - [9] P. R. BUNKER, **Carbon Suboxide as a Semirigid Bender**, *J. Mol. Spectrosc.* **80**, 422–437 (1980).
 - [10] J. KOPUT, *persönliche Mitteilung* (1998).

Kapitel 9

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AM CYANOFULMINAT

Indem die Substitution des Wasserstoff-Atoms in der Knallsäure HCNO durch einen π -Donor wie das Brom-Atom oder das Chlor-Atom ganz offenbar zu einer drastisch erhöhten Barriere zur Linearität führt, stand zu vermuten, daß die Substitution durch einen π -Akzeptor wie die Cyano-Gruppe einen gegenteiligen Effekt haben sollte, daß also Cyanofulminat NCCNO deutlich „linearer“ sein sollte. Diese Vermutung war zwar durch zwei kurz zuvor veröffentlichte Arbeiten über das hochaufgelöste Infrarot-Spektrum von NCCNO im mittleren Infrarot und das Fourier-Transform-Mikrowellen-Spektrum von NCCNO im gepulsten Strahl ansatzweise bestätigt worden, ohne daß jedoch wirklich zuverlässige Informationen über die tiefliegende, potentiell quasi-lineare CCN-Knickschwingung zur Verfügung standen. Dies war Grund genug, auch das α -Typ-Rotationsspektrum von NCCNO bei Raumtemperatur mit dem bereits hinlänglich bekannten experimentellen Aufbau im Millimeterwellen-Bereich zu untersuchen. Anschließend konnte auch ein rotationsaufgelöstes Vibrationsspektrum des Bandensystems der CCN-Knickschwingung im fernen Infrarot aufgenommen werden. Zur präziseren Bestimmung der Termwerte wurde das α -Typ-Rotationsspektrum von NCCNO mit dem *FASSST*-Aufbau in Columbus zusätzlich auch im Submillimeterwellen-Bereich aufgezeichnet.

Nachdem zunächst nochmals etwas detaillierter auf die vorangegangenen niedrigauflösenden Arbeiten und die bereits angesprochenen hochauflösenden Arbeiten eingegangen wird, sollen anschließend die Präparation des als Pyrolysevorläufer verwendeten 3,4-Dicyanofuroxans (NCCNO)₂ und die Aufzeichnung der Spektren beschrieben werden. Danach werden wieder die qualitative Interpretation und die quantitative Analyse der Spektren behandelt.

9.1 Ausgangslage und bisherige Arbeiten

Obwohl Cyanofulminat NCCNO nicht nur „linearer“ sein sollte als die Knallsäure HCNO und vor allem als Bromfulminat BrCNO und Chlorfulminat ClCNO, sondern nicht zuletzt auch erheblich stabiler, konnte es doch wie die beiden letztgenannten Moleküle und ganz im Gegensatz zum Difulmin ONCCNO erst vor kaum mehr als zehn Jahren mit Hilfe der Matrixisolationstechnik direkt nachgewiesen werden.

9.1.1 Niedrigauflösende Spektroskopie am Cyanofulminat

Nach der bereits mehrfach angesprochenen Arbeit von MAIER und TELES, in der NCCNO mittels niedrigauflösender Infrarot-Spektroskopie in einer Argon-Matrix bei 10 K charakterisiert worden war [1,2], begann die spektroskopische Untersuchung von NCCNO in der Gasphase mit einer Arbeit von PASINSZKI und WESTWOOD aus dem Jahr 1995 [3], der ein Jahr später eine ausführlichere, ergänzende Arbeit folgte [4].

Da im Photoelektronen-Spektrum innerhalb des instrumentellen Auflösungsvermögens keinerlei Aufspaltung der im linearen Molekül zweifach entarteten π -Orbitale beobachtet werden konnte, wurde von den Autoren auch das niedrigaufgelöste Infrarot-Spektrum als das Infrarot-Spektrum eines linearen Moleküls interpretiert, wenngleich die Möglichkeit quasilinearen Verhaltens ausdrücklich offengelassen wurde [3]. Anders als im Fall von BrCNO und ClCNO konnten neben den Bandensystemen der symmetrischen und der antisymmetrischen CNO-Streckschwingung auch das Bandensystem der CNO-Knickschwingung um 511 cm^{-1} identifiziert werden, wobei diese Zuordnung durch spätere Untersuchungen allerdings wieder in Frage gestellt wurde [5]. Bestätigt werden konnte hingegen die Zuordnung der Bandensysteme der NCC-Knickschwingung um 409 cm^{-1} und der CC-Streckschwingung um 722 cm^{-1} . Einschließlich des bereits in der Matrix beobachteten Bandensystems der NC-Streckschwingung um 2192 cm^{-1} ergaben sich damit die in Tabelle 9.1 aufgeführten Bandenlagen. Die sehr komplexen, nur ansatzweise aufgelösten

Tabelle 9.1 Fundamentalübergänge der Normalschwingungen von NCCNO im Gasphasen-Spektrum ([3]) und im Matrix-Spektrum ([1]).

Zuordnung		Gasphase	Matrix
ν_1	$\nu(\text{CNO})_{\text{as}}$	2328 cm^{-1}	2356 cm^{-1}
ν_2	$\nu(\text{NC})$	2192 cm^{-1}	2192 cm^{-1}
ν_3	$\nu(\text{CNO})_{\text{s}}$	1442 cm^{-1}	1445 cm^{-1}
ν_4	$\nu(\text{CC})$	722 cm^{-1}	
ν_5	$\delta(\text{CNO})$	511 cm^{-1}	
ν_6	$\delta(\text{NCC})$	409 cm^{-1}	
ν_7	$\delta(\text{CCN})$		

Strukturen einiger Bandensysteme wurden als Anzeichen für eine verhältnismäßig tiefliegende CCN-Knickschwingung gewertet, deren thermische Anregung zu einer Reihe intensiver heißer Banden führt [3].

Diese Befunde konnten durch eine Reihe von *ab initio* -Berechnungen bestätigt werden [3, 4]: Mit dem POPLESchen Basissatz 6-31G* wurde auf MP3-Niveau, auf QCISD-Niveau und auf QCISD(T)-Niveau übereinstimmend eine lineare Gleichgewichtsgeometrie ohne Barriere zur Linearität erhalten, wobei die parallel berechneten harmonischen Wellenzahlen zum Teil erstaunlich gut mit den experimentell gefundenen Bandenlagen übereinstimmten. Für die harmonische Wellenzahl der CCN-Knickschwingung wurde auf QCISD-Niveau ein Wert von 94 cm^{-1} , auf QCISD(T)-Niveau hingegen ein merklich geringerer Wert von 54 cm^{-1} bestimmt. Einschränkend muß jedoch hinzugefügt werden, daß gerade im letzten Fall ein vergleichsweise anharmonisches Knickschwingungspotential mit einem erheblichen quartischen Anteil berechnet wurde.

9.1.2 Hochauflösende Spektroskopie am Cyanofulminat

In Ergänzung zu dem niedrig aufgelösten Infrarot-Spektrum von PASINSZKI und WESTWOOD wurde in der Arbeitsgruppe von BERNATH auch ein hoch aufgelöstes Infrarot-Spektrum von NCCNO im mittleren Infrarot zwischen 200 und 4000 cm^{-1} aufgenommen [5]. Aufgrund der erwarteten hohen Liniendichte konnte dieses Spektrum jedoch bisher nur teilweise analysiert werden: Neben der Fundamentalbande der CC-Streckschwingung ν_4 um 715 cm^{-1} und der Fundamentalbande der NCC-Knickschwingung ν_6 um 404 cm^{-1} konnte zunächst lediglich die Kombinationsbande $\nu_6 + \nu_7$ um 490 cm^{-1} identifiziert werden. Letztere war wie oben bereits angesprochen ursprünglich der Fundamentalbande der CNO-Knickschwingung ν_5 zugeordnet worden; das Fehlen eines Q -Zweiges schloß diese Zuordnung jedoch definitiv aus. Dafür wurde jetzt eine Bande um 826 cm^{-1} der Kombinationsbande $\nu_5 + \nu_6$ zugeordnet. Die erhaltenen spektroskopischen Konstanten sind in Tabelle 9.2 zusammengefaßt. Aus den Kombinationsbanden wurde für die

Tabelle 9.2 Spektroskopische Konstanten für den Schwingungsgrundzustand und die Zustände ν_4 , $\nu_5 + \nu_6$, ν_6 und $\nu_6 + \nu_7$ von NCCNO. Sämtliche Werte entnommen aus [5].

	ν_c / cm^{-1}	B / cm^{-1}	$D / 10^{-9} \text{cm}^{-1}$	$q / 10^{-6} \text{cm}^{-1}$	$q_D / 10^{-12} \text{cm}^{-1}$
Grund	0.0	0.077 085 54 (34)	4.570 (30)		
ν_4 (σ)	714.753 941 (57)	0.077 024 82 (35)	4.583 (30)		
$\nu_5 + \nu_6$ (σ)	826.291 859 (79)	0.077 270 47 (35)	4.208 (31)		
ν_6 (π)	403.925 967 (61)	0.077 214 63 (35)	4.504 (30)	0.314 77 (52)	0.258 (88)
$\nu_6 + \nu_7$ (σ)	490.123 622 (70)	0.077 619 02 (35)	2.643 (32)		

CNO-Knickschwingung ν_5 ein Termwert von 422 cm^{-1} abgeleitet, für die CCN-Knickschwingung ν_7 ein Termwert von 86 cm^{-1} .

Etwa gleichzeitig wurde in der Arbeitsgruppe von GERRY ein Fourier-Transform-Mikrowellen-Spektrum von NCCNO im gepulsten Strahl aufgezeichnet [6]. Jeweils im Schwingungsgrundzustand konnten hierbei neben α -Typ-Rotationsübergängen des Hauptisotopomers zusätzlich α -Typ-Rotationsübergänge der Isotopomere $^{15}\text{NCCNO}$, N^{13}CCNO , NCC^{15}NO und NCCN^{18}O beobachtet werden, woraus die in Tabelle 9.3 angegebenen Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten bestimmt wurden. Auf der Grundlage der gezeigten Rotationskonstanten wur-

Tabelle 9.3 Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten verschiedener Isotopomere. Sämtliche Werte entnommen aus [6].

	B / MHz	D / kHz	$I_0 / \text{u}\text{\AA}^2$
NCCNO	2 310.997 796 (59)	0.149 3(17)	218.684 4
$^{15}\text{NCCNO}$	2 245.150 80 (13)	0.137 4 (57)	225.098 1
N^{13}CCNO	2 290.862 681 (70)	0.134 1(22)	220.606 4
NCC^{15}NO	2 297.896 35 (12)	0.132 0(49)	219.931 2
NCCN^{18}O	2 205.346 1 (2)	0.120 (11)	229.160 9

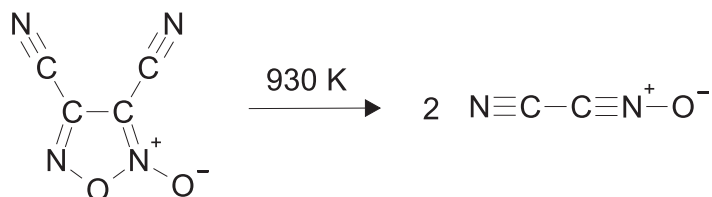
de nach der Isotopensubstitutionsmethode von COSTAIN eine sogenannte r_s -Struktur bestimmt, wobei die Position des zentralen Kohlenstoff-Atoms aus der Schwerpunktsbedingung abgeleitet werden mußte. Im Modell eines linearen Moleküls wurden ein NC-Abstand von 1.1606 \AA , ein CC-Abstand von 1.3633 \AA , ein CN-Abstand von 1.1574 \AA und ein NO-Abstand von 1.1933 \AA erhalten, relativ „normale“ Werte also, die von den Autoren als ein starkes Indiz, wenn auch nicht als ein ultimativer Beweis für eine tatsächlich lineare Gleichgewichtsgeometrie gewertet

wurden [6].

Zusammenfassend bleibt also festzuhalten, daß die besprochenen hochauflösenden Untersuchungen die bereits zuvor von PASINSZKI und WESTWOOD auf der Grundlage ihrer niedrigauflösenden Untersuchungen formulierte Beschreibung von NCCNO als lineares Molekül unterstützten, ohne daß jedoch ein endgültiger Beweis hierfür erbracht werden konnte. Insbesondere blieb die Möglichkeit einer leicht quasilinearen CCN-Knickschwingung weiterhin offen. In diesem Zusammenhang sei nochmals daran erinnert, daß dies nicht zwangsläufig im Widerspruch zu einer linearen Gleichgewichtsgeometrie steht.

9.2 Präparation des Pyrolysevorläufers

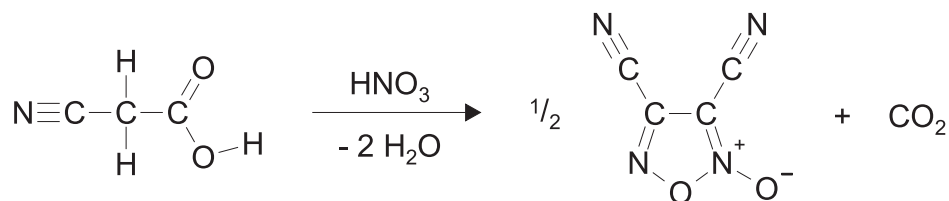
Anders als MAIER und TELES, die Cyanofulminat NCCNO durch Gasphasenpyrolyse von Chlorcyanformoxim $\text{Cl}(\text{NC})\text{CNOH}$ dargestellt hatten [1, 2], verwendeten PASINSZKI und WESTWOOD das Dimer von Cyanofulminat, 3,4-Dicyanofuroxan $(\text{NCCNO})_2$ als Pyrolysevorläufer [3, 4], wodurch eine wesentlich „sauberere“ Pyrolyse mit nur geringen Mengen an Nebenprodukten erzielt werden konnte:



Dieser Methode wurde daher auch für sämtliche Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Dissertation der Vorzug gegeben. Bevor jedoch konkret auf die Pyrolysebedingungen eingegangen wird, soll zuvor wiederum die Synthese des Pyrolysevorläufers durch die Oxidation von Cyanoessigsäure mit rauchender Salpetersäure beschrieben werden. Aus einer Reihe von Präparationen nach teilweise geringfügig modifizierten Verfahren ist wieder exemplarisch die zuletzt durchgeführte herausgegriffen.

9.2.1 Darstellung von 3,4-Dicyanofuroxan

In Anlehnung an die Vorschrift von PARKER *et al.* [7] wurden im Argon-Gegenstrom 100 ml Trifluoressigsäure in einen ausgeheizten Dreihalskolben eingebracht und anschließend auf rund 40 °C erwärmt. Weiterhin im Argon-Gegenstrom wurden unter Rühren 34.0 g (400 mmol) Cyanoessigsäure zugesetzt und aufgelöst. Zu der gerührten Lösung wurde zunächst 1 ml von insgesamt 20.8 ml (500 mmol) rauchender Salpetersäure zugetropft, danach als Katalysator 1 ml rauchende Schwefelsäure (30 % SO_3) zugegeben. Innerhalb von 2 h wurde nun die restliche Salpetersäure zugetropft, wobei die Temperatur durch leichtes Heizen immer um 40 °C gehalten wurde. Nach etwa 1 h wurde hierbei nochmals etwas Schwefelsäure zugegeben.



Nach beendeter Zugabe der Salpetersäure wurde die nunmehr gelb bis orange gefärbte Lösung noch rund 30 min nachgerührt, danach auf 0 °C abgekühlt und auf 400 g nasses Eis geschüttet. Die erhaltene Lösung wurde dreimal mit jeweils 40 ml Dichlormethan geschüttelt und die vereinigten Extrakte wieder dreimal mit jeweils 40 ml Eiswasser gewaschen. Anschließend wurde die gelb gefärbte Lösung mit Natriumsulfat über Nacht bei rund –30 °C getrocknet und das Trockenmittel am nächsten Morgen abfiltriert.

Die aus zwei Präparationen nach obigem Muster erhaltenen Lösungen wurden vereinigt und das Lösungsmittel Dichlormethan im Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von etwa 60 °C weitgehend abdestilliert, der noch flüssige Rückstand in einen kleineren Kolben überführt und über Eis gekühlt. Reste Dichlormethan wurden im Wasserstrahlvakuum entfernt, woraufhin eine feste, gelb gefärbte Substanz zurückblieb. Zur Reinigung wurde diese auf Raumtemperatur erwärmt und mit 10 ml Tetrachlorkohlenstoff einige Zeit gerührt. Danach wurde das Gemisch wieder auf Eistemperatur abgekühlt und der ausgefallene, nur noch schwach gelblich gefärbte Feststoff abgesaugt. Auf diese Weise konnten in 62.5 %iger Ausbeute 17.0 g (125 mmol) Dicyanofuroxan erhalten werden.

9.3 Aufzeichnung des MMW-Spektrums von NCCNO

Nach den Erfahrungen mit den Halogenfulminaten stellte die Aufzeichnung des *a*-Typ-Rotationsspektrums von Cyanofulminat NCCNO bei Raumtemperatur den aus experimenteller Sicht sicherlich erfolgversprechendsten Weg zur Charakterisierung der tiefliegenden CCN-Knickschwingung in Hinblick auf mögliche Quasilinearität dar. Wie bereits im Fall der Halogenfulminate soll auch hier vorwiegend der „chemische“ Aspekt des Experiments behandelt werden, da der „physikalische“ Aspekt schon in Kapitel 4 eingehend dargelegt worden ist.

9.3.1 Konzeption des Experiments

An der grundsätzlichen Konzeption des Experiments wurde gegenüber den Untersuchungen der Halogenfulminate keine Veränderung mehr vorgenommen, da die Synthese der Probe trotz eines anderen Typus von Vorläufer doch wieder unter ganz ähnlichen Bedingungen erfolgen mußte. Zu erwähnen ist lediglich, daß wieder für sämtliche Messungen der längere, geschlossene Röhrenofen verwendet wurde.

9.3.2 Durchführung der Messungen

Obwohl Cyanofulminat NCCNO nach allen bisherigen Erkenntnissen deutlich stabiler sein sollte als Bromfulminat BrCNO und Chlorfulminat ClCNO, so wurde dennoch in der bewährten Weise auch diesmal bei größtmöglicher Flußgeschwindigkeit mit vollständig geöffnetem Drehventil zum Vakuum-System gearbeitet, zumal der Vorläufer sehr viel leichter zugänglich, der Verbrauch an Vorläufer hingegen deutlich geringer war. Der Vorläufer selbst wurde wieder bei Raumtemperatur gehalten, der Druck am Zellenausgang mit dem YOUNG-Hahn auf rund $0.8 \cdot 10^{-2}$ mbar eingeregelt. Die größte Ausbeute an NCCNO konnte bei einer Pyrolysetemperatur von 660 °C erhalten werden, was trotz der sehr unterschiedlichen Vorläufer genau mit der für BrCNO gefundenen Temperatur übereinstimmt. Nebenprodukte konnten im Millimeterwellen-Spektrum

keine festgestellt werden, weder im Frequenzbereich zwischen 52 und 119 GHz noch im Frequenzbereich zwischen 159 und 179 GHz oder im Frequenzbereich zwischen 210 und 230 GHz. Vorsorglich wurde auch hier das Pyrolyserrohr regelmäßig nach der in Kapitel 6 beschriebenen Prozedur gereinigt, wenngleich trotz eines deutlichen Rußbelags keine signifikanten Vergiftungserscheinungen festgestellt werden konnten.

9.4 Qualitative Interpretation des MMW-Spektrums

Die Aufzeichnung des Übersichtsspektrums von Cyanofulminat NCCNO erfolgte wie in Kapitel 4 dargelegt weitgehend parallel zur Aufzeichnung des Übersichtsspektrums von Chlorfulminat ClCNO und erstreckte sich damit insgesamt ebenfalls über mehr als ein ganzes Jahr. Anders als bei den Halogenfulminaten konnte jedoch bereits nach den ersten Messungen eine sichere und definitive Zuordnung der beobachteten Übergänge getroffen werden.

9.4.1 Identifikation und Zuordnung der Übergänge

Die zunächst wieder mit dem AM-MSP 2 zwischen 77 und 119 GHz aufgezeichneten Spektren von NCCNO waren wie in Abbildung 9.1 gezeigt noch einmal deutlich intensiver als diejenigen von ClCNO, obwohl das permanente Dipolmoment μ , die Komponente μ_a des Dipolmoments in Richtung der a -Achse nach den Rechnungen von PASINSZKI und WESTWOOD etwa drei- bis viermal kleiner sein sollte [4, 8]. Hierin spiegelt sich noch einmal sehr eindrücklich die weitaus größere Stabilität von NCCNO gegenüber ClCNO wieder. Hinzu kommt, daß beim ClCNO durch die extrem anharmonische ClCN-Knickschwingung etliche Subzustände thermisch stark populiert sind; wie Abbildung 9.1 und vor allem Abbildung 7.1 zu entnehmen, findet man mehrere annähernd gleich intensive Vibrationssatelliten. Demhingegen nimmt beim NCCNO die Intensität der Vibrationssatelliten vergleichsweise deutlich und sehr systematisch ab. Auch ansonsten entspricht das a -Typ-Rotationsspektrum von NCCNO weitgehend dem Rotationsspektrum eines linearen Moleküls mit einer tiefliegenden, aber harmonischen Knickschwingung, wie es bereits in Abschnitt 3.3.2 besprochen worden ist.

Auf dieser Grundlage war es nun relativ einfach, die intensivsten a -Typ-Rotationsübergänge von NCCNO dem Grundzustand und den einzelnen Subzuständen von angeregten Zuständen der tiefliegenden CCN-Knickschwingung zuzuordnen. Aufbauend auf der Arbeit von BRUPBACHER *et al.* [6] konnten zudem auch a -Typ-Rotationsübergänge der Isotopomere $^{15}\text{NCCNO}$, N^{13}CCNO , NCC^{15}NO und NCCN^{18}O im Grundzustand und im ersten, teilweise auch im zweiten angeregten Zustand der tiefliegenden CCN-Knickschwingung identifiziert werden.

9.4.2 NCCNO als leicht quasilineares Molekül

Die für das Hauptisotopomer getroffene Zuordnung ist in dem Spektrum in Abbildung 9.2 sowie in dem FORTRAT-Diagramm in Abbildung 9.3 illustriert. In beiden Abbildungen ist wieder die Terminologie eines linearen Moleküls mit einer zweidimensionalen CCN-Knickschwingung ν_7 verwendet, erfolgt die Indizierung der einzelnen Subzustände in der Form $v_7^{|l_7|}$. Auch die Farbgebung der Serien in Abbildung 9.3 entspricht wieder der Terminologie eines linearen Moleküls, wohingegen die Untergliederung des FORTRAT-Diagramms in drei Diagramme mit $k_a = |l_7|$ der

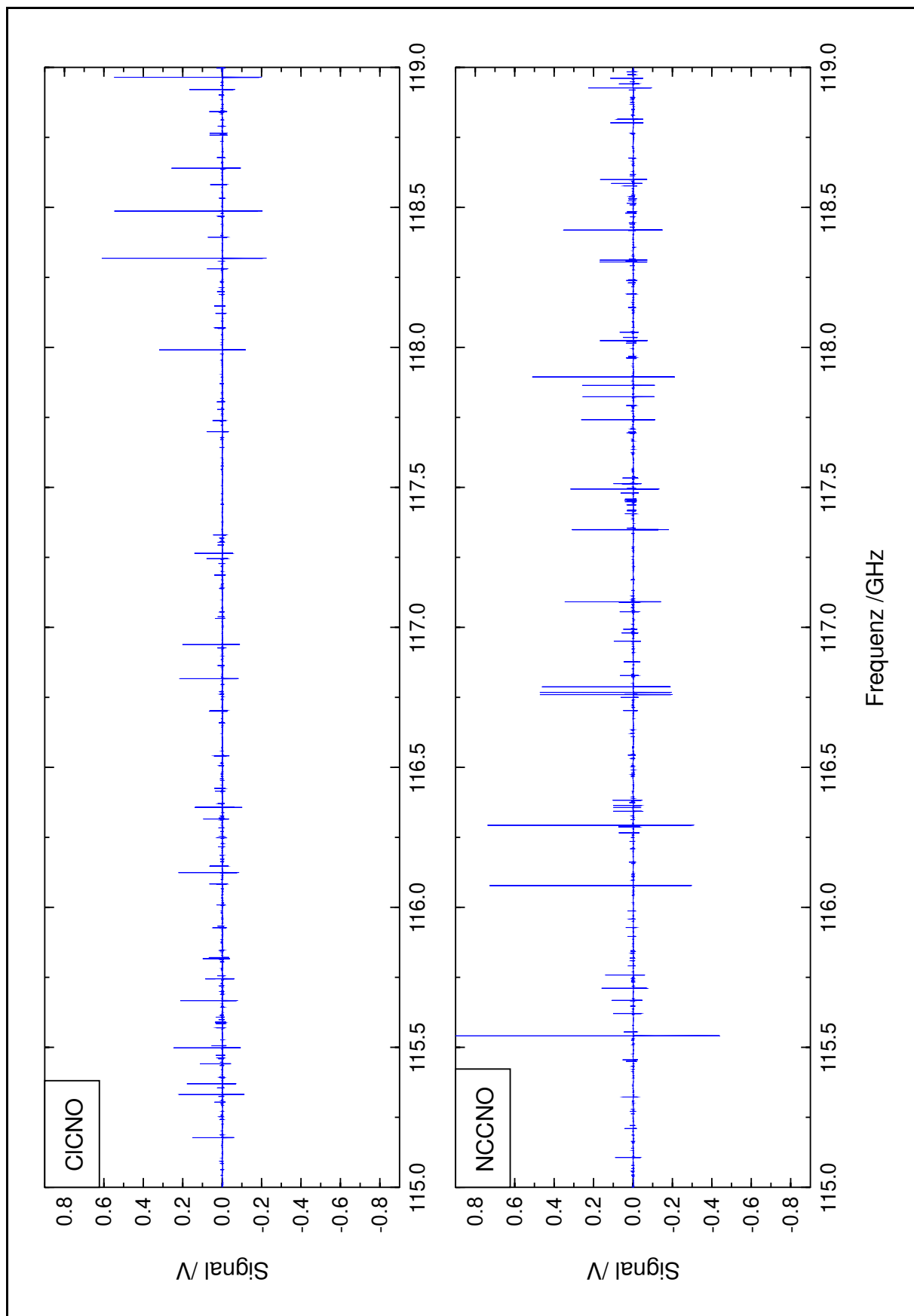


Abbildung 9.1 Übersichtsspektren von ClCNO und NCCNO zwischen 115 und 119 GHz. Die gezeigten Spektren wurden wieder unter nahezu identischen Bedingungen aufgezeichnet.

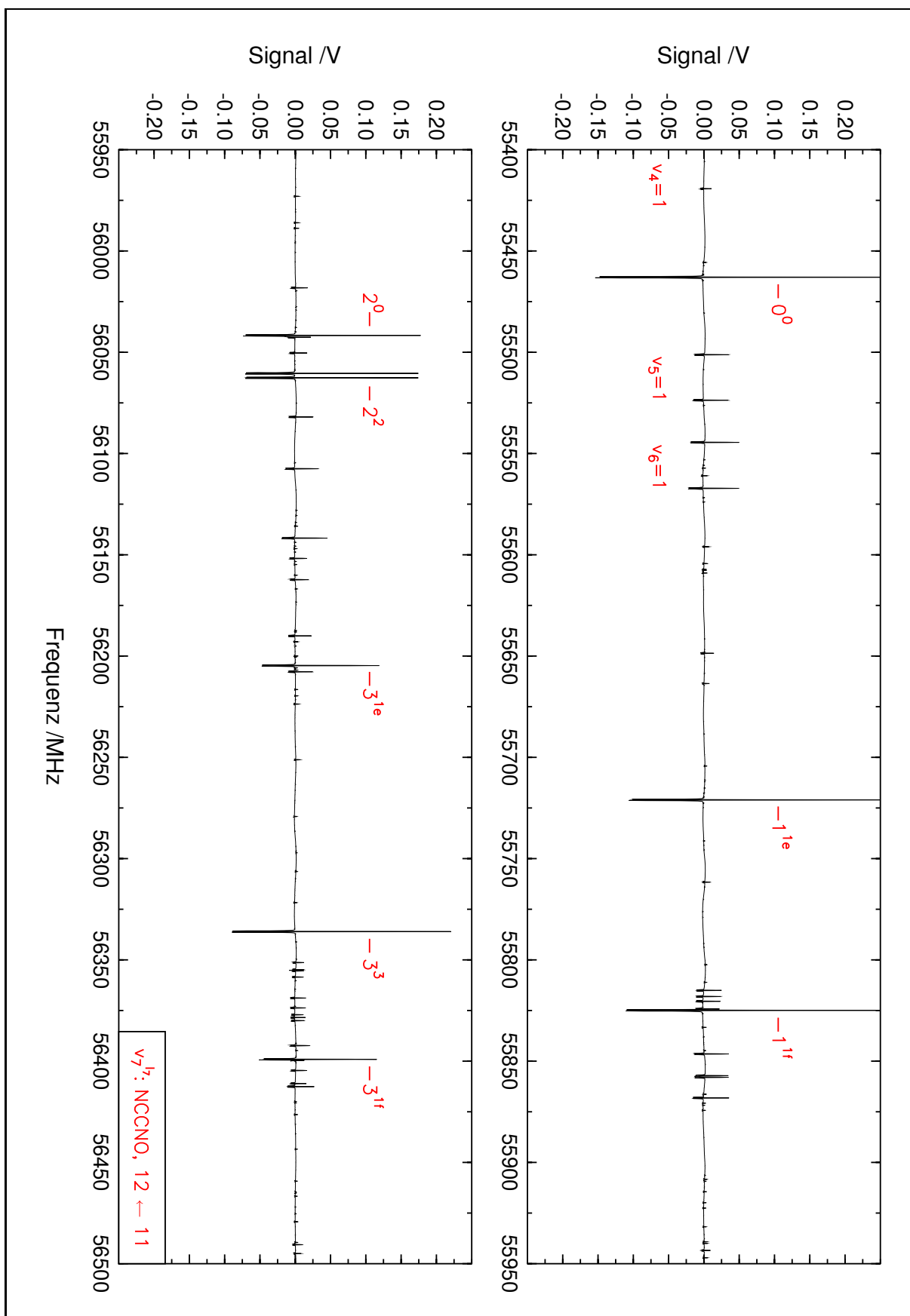


Abbildung 9.2 Übersichtsspektrum von NCCNO um 55.95 GHz. Die zugeordneten a -Typ-Rotationsübergänge sind rot markiert, wobei neben angeregten Zuständen der CCN-Knickschwingung ν_7 auch die ersten angeregten Zustände der NCC-Knickschwingung ν_6 , der CNO-Knickschwingung ν_5 und der CC-Streckschwingung ν_4 berücksichtigt sind.

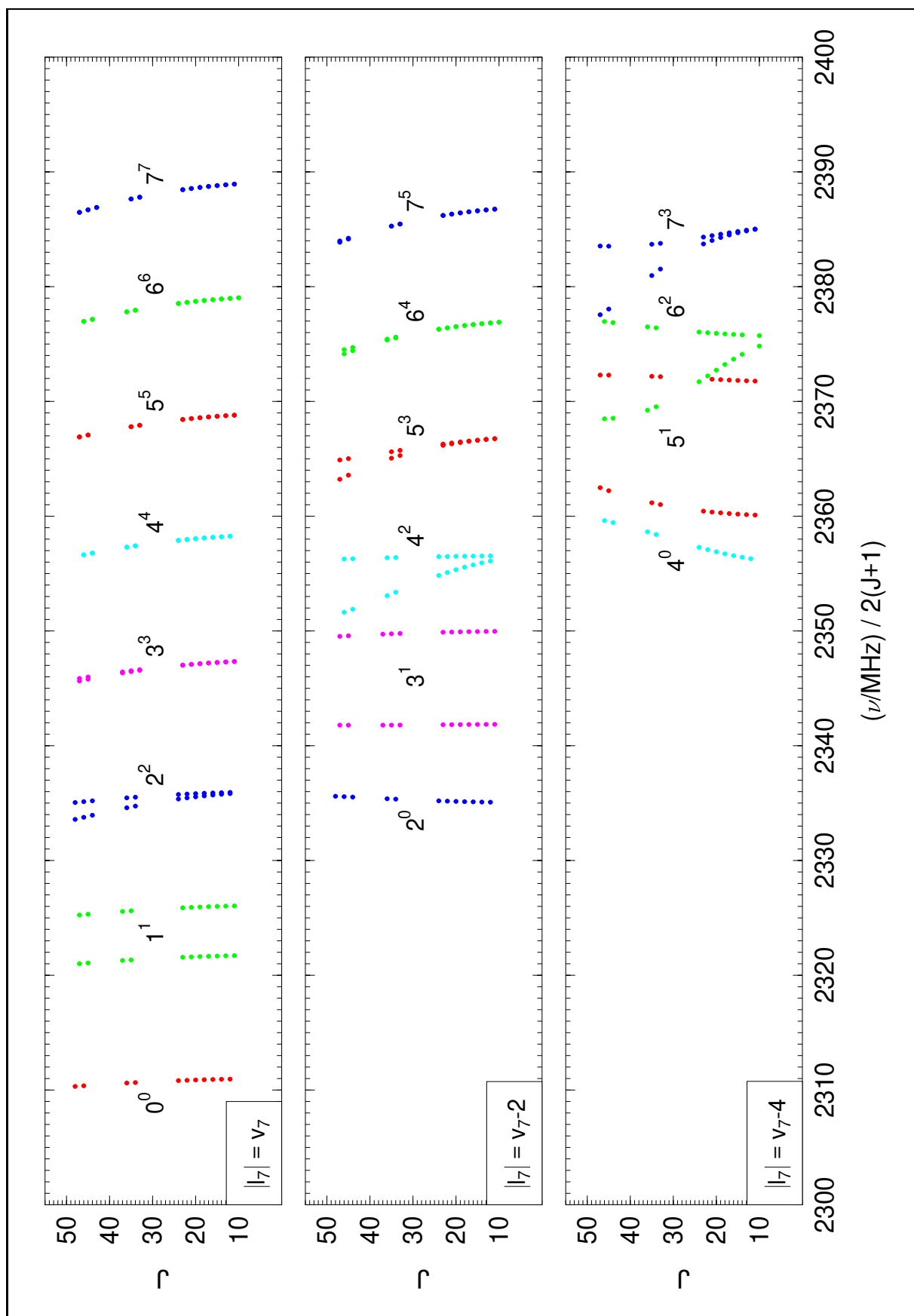


Abbildung 9.3 Fortrat-Diagramm von NCCNO in angeregten Zuständen der CCN-Knickschwingung. Wie gehabt bezeichnet die Basis die Quantenzahl v_7 einer zweidimensionalen CCN-Knickschwingung, der Exponent den Betrag $|l_7|$ der Quantenzahl des schwingungsinduzierten Drehimpulses.

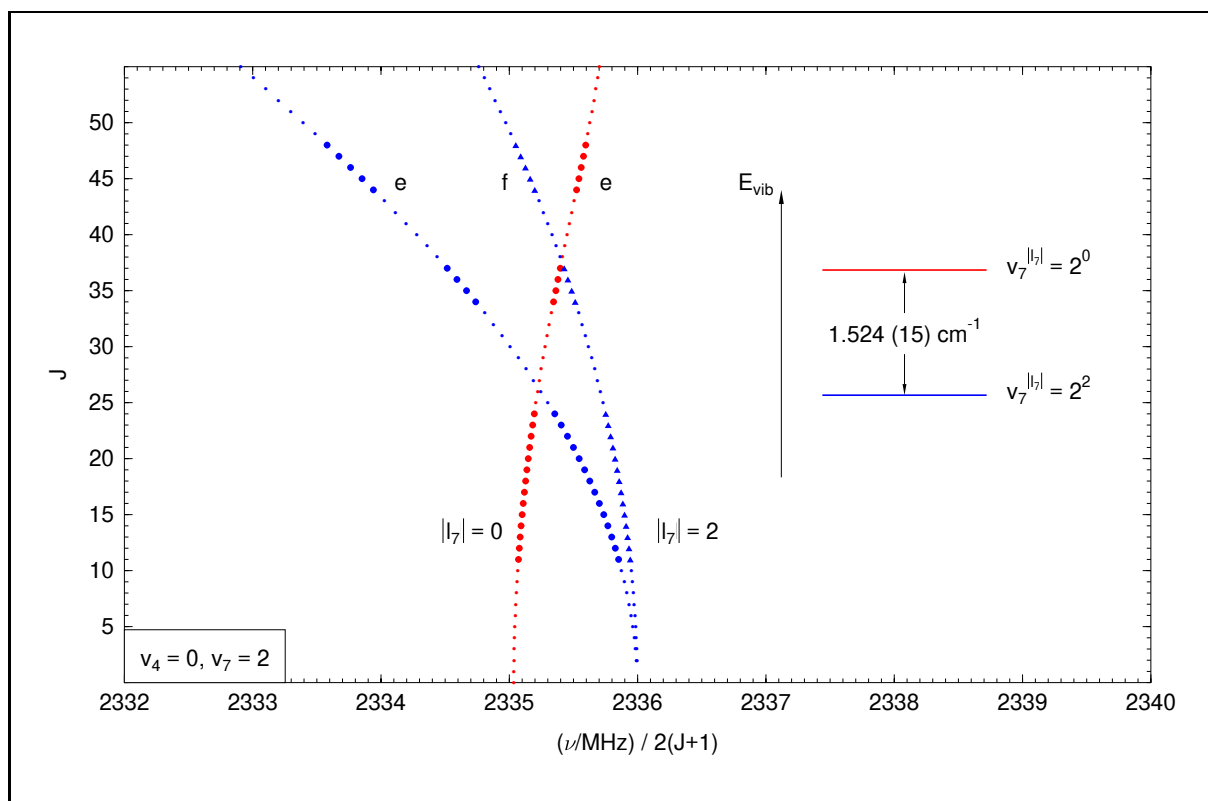


Abbildung 9.4 FORTRAT-Diagramm von NCCNO im zweiten angeregten Zustand der CCN-Knickschwingung. Die Farben der Serien orientieren sich hier nicht mehr an der Quantenzahl v_7 , sondern am Betrag der Quantenzahl k , am Betrag der Quantenzahl l_7 des schwingungsinduzierten Drehimpulses.

Terminologie eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls folgt: Das obere Diagramm gehört zum Grundzustand, das mittlere zum ersten angeregten Zustand und das untere zum zweiten angeregten Zustand einer eindimensionalen CCN-Knickschwingung.

Insbesondere ein Vergleich des in Abbildung 9.3 gezeigten FORTRAT-Diagramms von NCCNO in angeregten Zuständen der tiefliegenden CCN-Knickschwingung mit dem vorne in Abbildung 3.3 dargestellten FORTRAT-Diagramm von OC₃S in angeregten Zuständen der tiefliegenden CCC-Knickschwingung bestätigt zunächst, daß sich die tiefliegende CCN-Knickschwingung im NCCNO in der Tat weitgehend wie eine tiefliegende, aber harmonische Knickschwingung in einem linearen Molekül verhält. Bei näherem Hinsehen zeigen sich jedoch einige leichte, aber signifikante Abweichungen: So sind die spektroskopischen Rotationskonstanten in den verschiedenen Subzuständen eines Vibrationszustands immer noch relativ stark vom Betrag $|l_7|$ der Quantenzahl des schwingungsinduzierten Drehimpulses abhängig, ist etwa die gemittelte spektroskopische Rotationskonstante für die Subzustände $(3\nu_7^1)^{1e/f}$ doch deutlich kleiner als die spektroskopische Rotationskonstante für die Subzustände $(3\nu_7^3)^{3e/f}$. Betrachtet man nun zum Beispiel den zweiten angeregten Zustand anhand von Abbildung 9.4 etwas genauer, so fällt noch eine weitere Besonderheit auf: Durch die notwendige Resonanz zwischen den Niveaus der Subzustände $(2\nu_7^0)^{0e}$ und $(2\nu_7^2)^{2e}$ wird die Serie des Subzustands $(2\nu_7^0)^{0e}$ nach rechts zu größeren reduzierten Übergangsfrequenzen gekrümmt, die Serie des Subzustands $(2\nu_7^2)^{2e}$ mithin nach links zu kleineren reduzierten Übergangsfrequenzen. Hieraus folgt zwingend, daß der Termwert der Subzustände $(2\nu_7^2)^{2e/f}$ *kleiner* ist als der Termwert des Subzustands $(2\nu_7^0)^{0e}$, und Entsprechendes gilt auch für höher angeregte Zustände der tiefliegenden CCN-Knickschwingung von NCCNO. Wie aus Abbildung 1.1 hervorgeht, deutet das aber eindeutig darauf hin, daß es sich hierbei

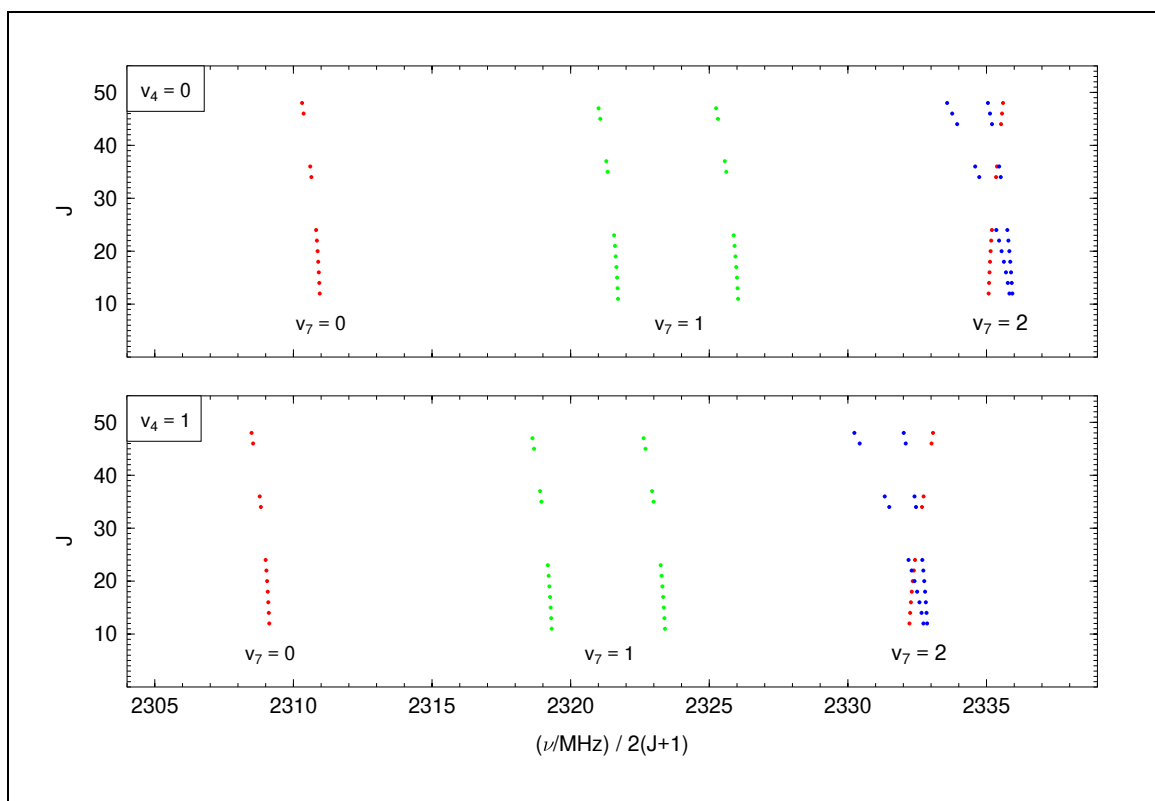


Abbildung 9.5 FORTRAT-Diagramm von NCCNO in den Zuständen $n\nu_7$ (oben) und $\nu_4 + n\nu_7$ (unten). Wie bereits in Abbildung 9.4 sind Übergänge mit $k = 0$ rot eingetragen, Übergänge mit $|k| = 1$ grün und Übergänge mit $|k| = 2$ blau.

nicht um die tiefliegende, aber harmonische Knickschwingung eines linearen Molekül handeln kann, sondern vielmehr um eine noch merklich anharmonische Knickschwingung handeln muß, die NCCNO zu einem immer noch leicht quasilinearen Molekül macht. Berücksichtigt man die oben besprochenen Ergebnisse der Arbeiten der zurückliegenden Jahre, so steht zu vermuten, daß die effektive Potentialfunktion zwar ein Minimum in der linearen Geometrie aufweist, jedoch durch einen starken quartischen Beitrag noch deutlich anharmonisch und in der Umgebung des Minimums vergleichsweise flach ist.

9.4.3 Kombinationszustände von Streck- und Knickschwingungen

Neben den bisher angesprochenen a -Typ-Rotationsübergängen von NCCNO im Grundzustand und in angeregten Zuständen der CCN-Knickschwingung ν_7 konnten ausgehend von der oben besprochenen Arbeit von GUO *et al.* [5] auch a -Typ-Rotationsübergänge im ersten angeregten Zustand der CC-Streckschwingung ν_4 sowie in den zugehörigen Kombinationszuständen $\nu_4 + \nu_7$ und $\nu_4 + 2\nu_7$ identifiziert werden. Erwartungsgemäß sind die in Abbildung 9.5 gegenübergestellten Satellitenstrukturen einander sehr ähnlich; bei einem gegebenen Anregungszustand der CCN-Knickschwingung ν_7 werden die korrespondierenden Serien durch die zusätzliche Anregung der CC-Streckschwingung ν_4 systematisch zu 3 bis 4 MHz kleineren reduzierten Übergangsfrequenzen verschoben. Die Anregung der CC-Streckschwingung führt demnach im Mittel zu einer geringfügigen Dehnung des Moleküls.

Bei näherem Hinsehen zeigt sich für den Zustand $\nu_4 + 2\nu_7$ wieder die gleiche Anomalie, die bereits

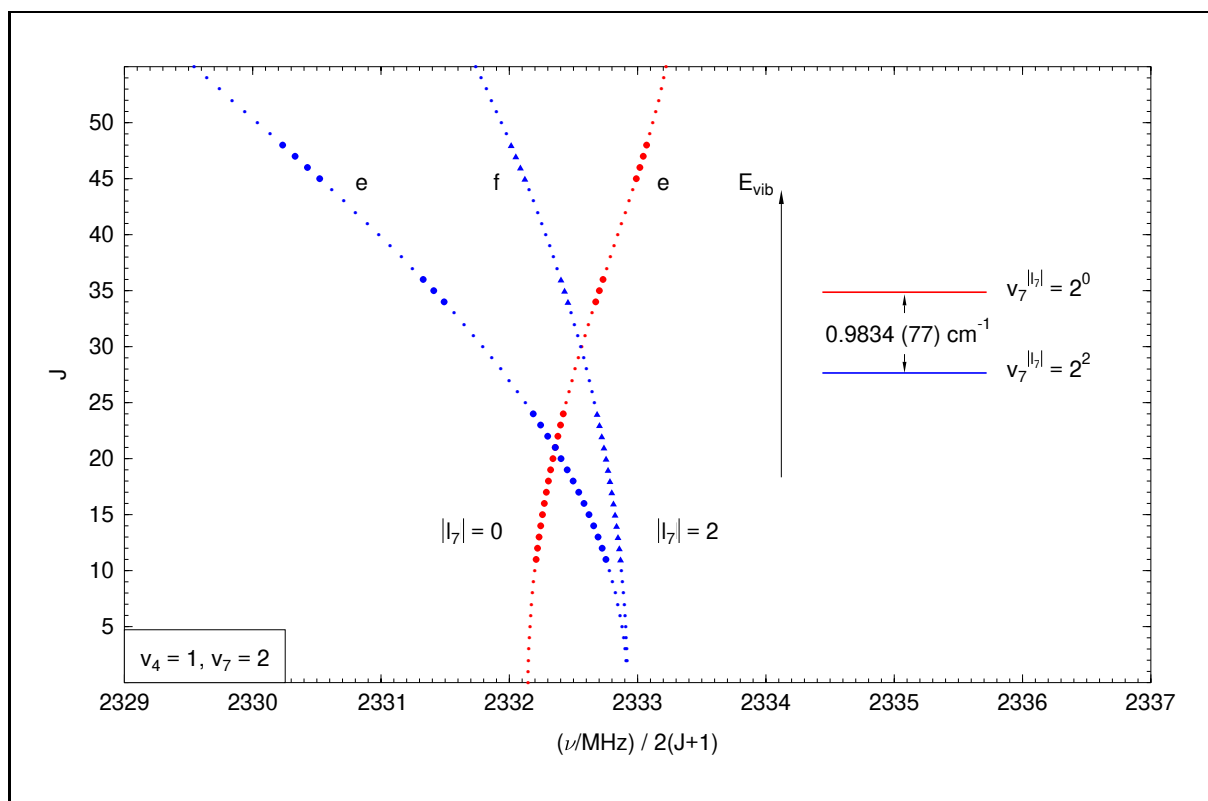


Abbildung 9.6 FORTRAT-Diagramm von NCCNO im zweiten angeregten Zustand der CCN-Knickschwingung bei zusätzlicher Anregung der CC-Streckschwingung. Die Farben der Serien orientieren sich auch hier am Betrag der Quantenzahl k , der Quantenzahl l_7 des schwingungsinduzierten Drehimpulses.

für den Zustand $2\nu_7$ beobachtet wurde: Wie in Abbildung 9.6 gezeigt, ist auch hier die Serie des Subzustands $(\nu_4 + 2\nu_7^0)^{0e}$ nach rechts zu größeren reduzierten Übergangsfrequenzen gekrümmt, die Serie des Subzustands $(\nu_4 + 2\nu_7^2)^{2e}$ entsprechend nach links zu kleineren reduzierten Übergangsfrequenzen, und damit ist auch hier der Termwert der Subzustände $(\nu_4 + 2\nu_7^2)^{2e/f}$ kleiner als der Termwert des Subzustands $(\nu_4 + 2\nu_7^0)^{0e}$. Quantitativ findet man eine doch merklich stärkere Krümmung als für die Serien der Subzustände $(2\nu_7^2)^{2e}$ und $(2\nu_7^0)^{0e}$, woraus zwingend folgt, daß die Termwerte jetzt näher beisammen liegen als die Termwerte der Subzustände $(2\nu_7^2)^{2e/f}$ und $(2\nu_7^0)^{0e}$. Eine erste Analyse der Daten mit einem effektiven Hamilton-Operator für ein lineares Molekül erbrachte für die Termwerte der Subzustände $(2\nu_7^2)^{2e/f}$ und $(2\nu_7^2)^{0e}$ eine Differenz von $1.524(15) \text{ cm}^{-1}$, für die Termwerte der Subzustände $(\nu_4 + 2\nu_7^2)^{2e/f}$ und $(\nu_4 + 2\nu_7^0)^{0e}$ hingegen nur noch eine Differenz von $0.9834(77) \text{ cm}^{-1}$. Ganz offensichtlich resultiert also die Anregung der CC-Streckschwingung nicht nur in einer geringfügigen Dehnung des Moleküls, sondern auch in einer deutlich harmonischeren effektiven Potentialfunktion für die CCN-Knickschwingung.

Abschließend konnten auch a -Typ-Rotationsübergänge von NCCNO in den ersten angeregten Zuständen der NCC-Knickschwingung ν_6 und der CNO-Knickschwingung ν_5 sowie in den zugehörigen Kombinationszuständen $\nu_6 + \nu_7$ und $\nu_5 + \nu_7$ zugeordnet werden, und wieder zeigte sich eine Satellitenstruktur, die weitgehend derjenigen eines linearen Moleküls gleicht. Zur Illustration sei hier auf die FORTRAT-Diagramme in Abbildung 9.7 verwiesen. Die sehr ähnliche l -Typ-Aufspaltung für die ersten angeregten Zustände beider Knickschwingungen deutet noch einmal darauf hin, daß die harmonischen Wellenzahlen sehr ähnlich sind. Gesicherte Aussagen über den Einfluß dieser Knickschwingungen auf die tiefliegende CCN-Knickschwingung ν_7 lassen hingegen anhand einfacher qualitativer Betrachtungen nicht mehr treffen.

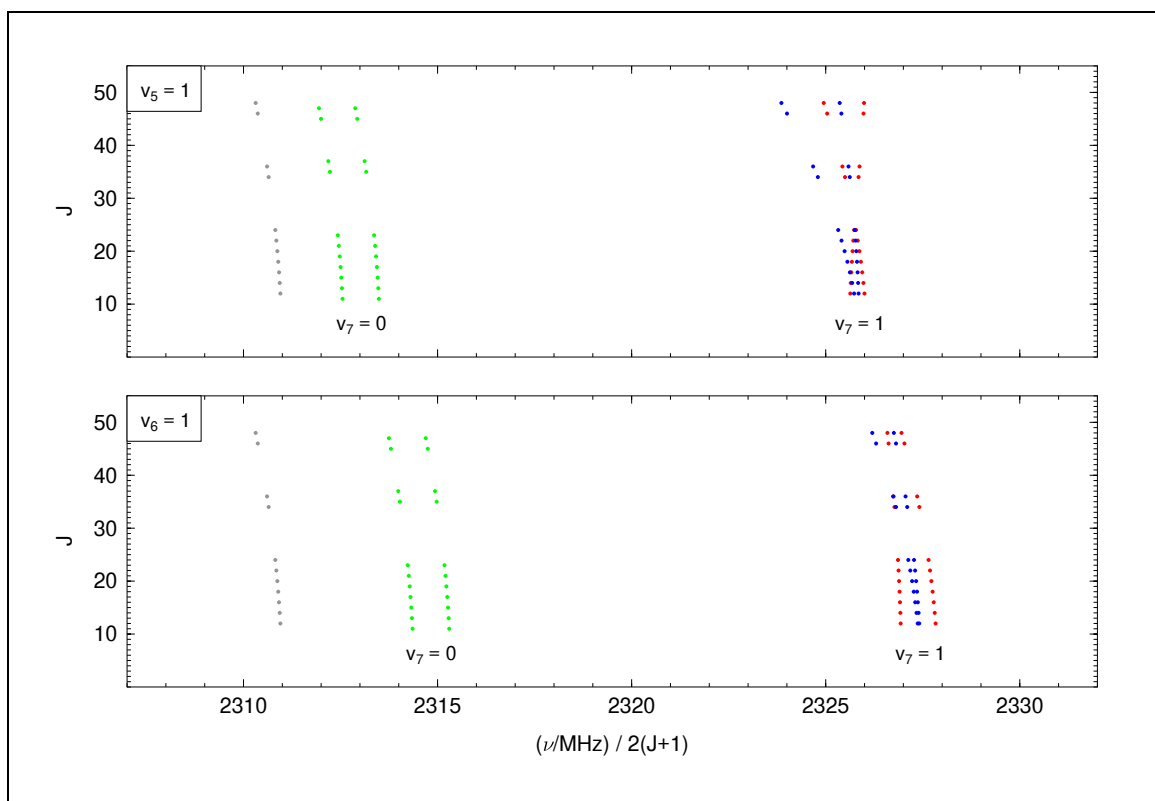


Abbildung 9.7 FORTRAT-Diagramm von NCCNO in den Zuständen $\nu_5 + n\nu_7$ (oben) und $\nu_6 + n\nu_7$ (unten). Übergänge mit $k = 0$ sind wieder rot eingetragen, Übergänge mit $|k| = 1$ grün und Übergänge mit $|k| = 2$ blau. Die grau eingezeichnete Serie gehört zum Schwingungsgrundzustand.

9.5 Aufnahme des FIR-Spektrums von NCCNO um 90 cm^{-1}

Nachdem durch die Aufzeichnung des α -Typ-Rotationsspektrums von Cyanofulminat NCCNO im Millimeterwellen-Bereich anhand der Vibrationsatelliten ein leicht quasilineares Verhalten der tiefliegenden CCN-Knickschwingung festgestellt werden konnte, sollte im nächsten Schritt versucht werden, mit dem in Gießen vorhandenen FTIR-Spektrometer auch ein rotationsaufgelöstes Vibrationsspektrum des Bandensystems dieser Knickschwingung im fernen Infrarot um 90 cm^{-1} aufzunehmen. Hierdurch sollte vor allem das Termschema der Knickschwingung charakterisiert und das Ausmaß des quasilinearen Verhaltens genauer bestimmt werden. Wiederum ist in diesem Abschnitt vorrangig der „chemische“ Aspekt des Experiments zu diskutieren, da der „physikalische“ Aspekt bereits ausführlich in Kapitel 5 besprochen worden ist.

9.5.1 Konzeption des Experiments

Mit einer 3 m langen, kühlbaren Absorptionszelle wurde erneut ein Flußsystem aufgebaut. Hierzu wurde über dem detektorseitigen Einlaß der Absorptionszelle wieder vertikal das schon für die Messungen im Millimeterwellen-Bereich verwendete Pyrolyserrohr angeordnet, und der horizontale Ansatz am oberen Ende des Pyrolyserrohrs wieder über einen YOUNG-Hahn aus Teflon mit einem nach unten gerichteten Schliffansatz verbunden. Zum Heizen des Pyrolyserrohrs wurde diesmal ein kurzer Röhrenofen der Länge 7 cm in Form eines zweckentfremdeten Ersatz-

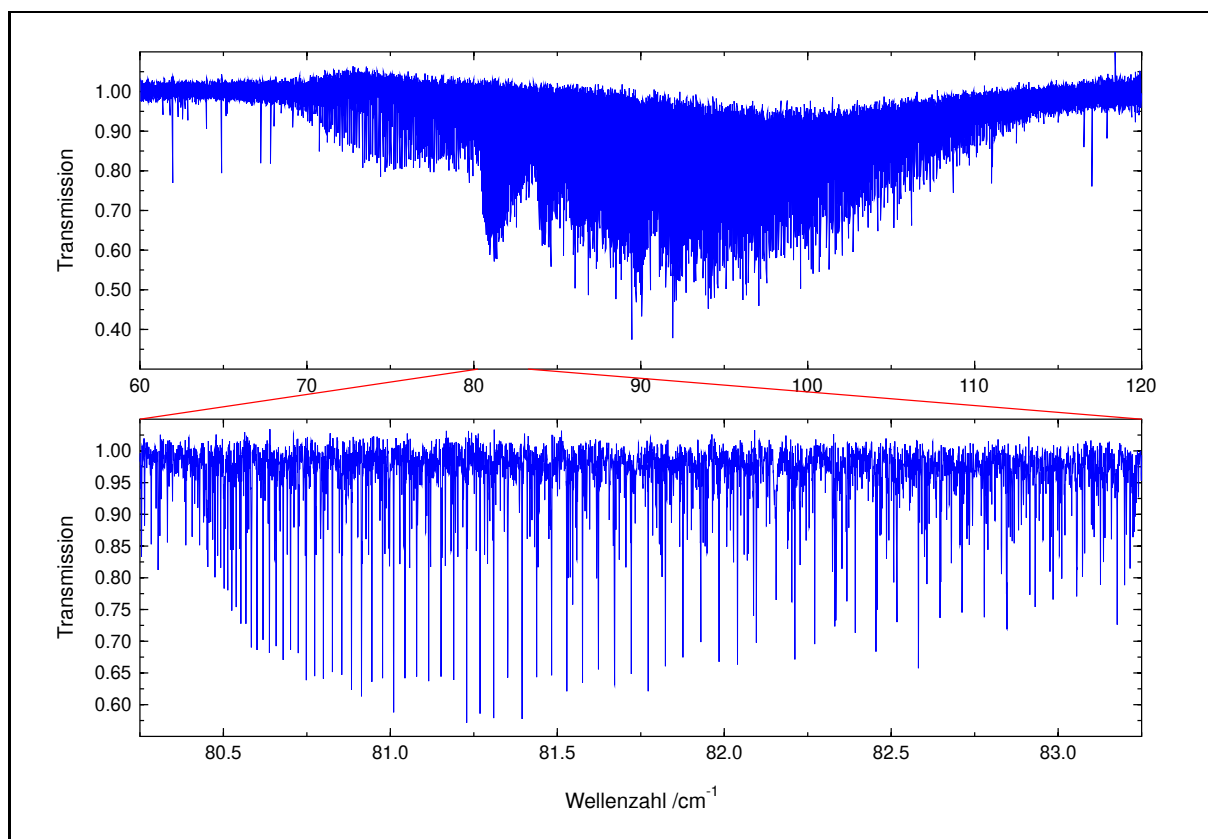


Abbildung 9.8 Bandensystem der CCN-Knickschwingung ν_7 von NCCNO. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt den Q -Zweig der Fundamentalbande.

heizelements für HammerlötKolben der Firma ERSa verwendet. Das Vakuum-System, wieder bestehend aus einer mit flüssigem Stickstoff beschickten Kühlfalle, einer Treibmittelpumpe und einer Rotationspumpe, wurde wie gehabt über ein Drehventil aus Teflon an den quellenseitigen Abgang der Absorptionszelle angeschlossen. Auf eine Kühlung der Absorptionszelle wurde verzichtet, um über die Analyse heißer Banden auch möglichst hoch angeregte Zustände der CCN-Knickschwingung charakterisieren zu können.

9.5.2 Durchführung der Messungen

Gemessen wurde diesmal im langsamen Fluß bei nur geringfügig geöffnetem Drehventil zum Vakuum-System; durch gelegentliches Erwärmen des Vorläufers wurde der Druck in der Absorptionszelle während der laufenden Pyrolyse auf rund 0.33 mbar gehalten. Die optimale Pyrolysetemperatur wurde zu 650 °C bestimmt, wobei jedoch auch deutlich höhere oder tiefere Temperaturen wiederum nur einen relativ geringen Einfluß auf die Signalintensität, auf die Ausbeute an NCCNO hatten.

Die zur Aufnahme von insgesamt 111 Einzelmessungen notwendige Gesamtmeßzeit lag bei etwas mehr als sechs Stunden. Der Verbrauch an Vorläufer war unter den genannten Bedingungen relativ gering, jedoch führte die erhöhte Temperatur zu einer merklich beschleunigten Zersetzung, die sich in einer zunehmenden Gelbfärbung und einer deutlichen Erniedrigung des Schmelzpunktes der im reinen Zustand weißen, bei etwa 42 °C schmelzenden Substanz [7] bemerkbar machte.

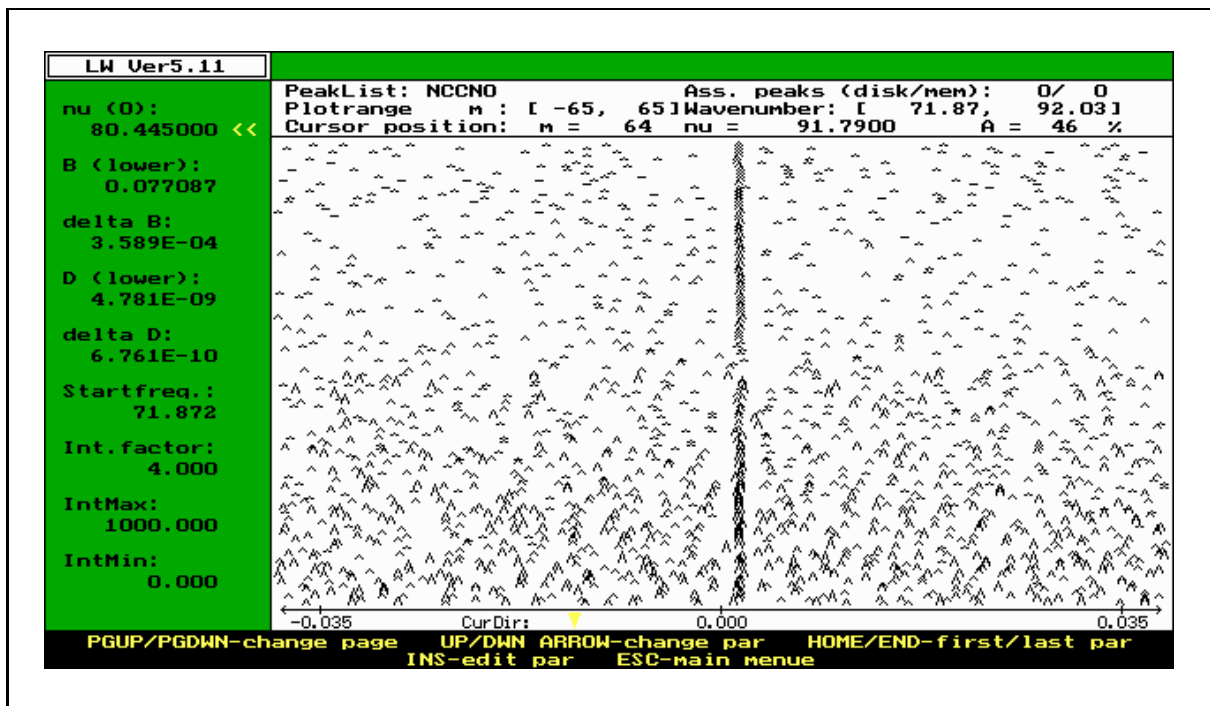


Abbildung 9.9 LOOMIS-WOOD-Plot der ν_7 -Fundamentalbande von NCCNO. Sämtliche Übergänge des *P*-Zweigs und des *R*-Zweigs stehen etwa in der Mitte des Bildschirms nahezu senkrecht untereinander.

9.6 Qualitative Interpretation des FIR-Spektrums

Das schließlich erhaltene Transmissionsspektrum ist nochmals in Abbildung 9.8 gezeigt. Im Bereich um 100 cm^{-1} konnte das Spektrum nicht mehr völlig aufgelöst werden, wodurch aber die Analyse des Spektrums noch nicht wesentlich beeinflusst wurde. Markantestes Merkmal des Spektrums ist sicherlich der intensive *Q*-Zweig oberhalb von 80 cm^{-1} , der vermutlich der Fundamentalbande zuzuordnen ist. Die *Q*-Zweige aller heißen Banden sind demhingegen zu deutlich höheren Wellenzahlen verschoben und überlagern den *R*-Zweig der Fundamentalbande. Diese Eigenheit bestätigt sehr anschaulich die signifikante Anharmonizität in der Potentialfunktion der CCN-Knickschwingung ν_7 .

Für die weitere Analyse des Spektrums wurden nun aus den bekannten *a*-Typ-Rotationsübergängen im Grundzustand und in den ersten angeregten Zuständen der CCN-Knickschwingung ν_7 vorläufige spektroskopische Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten bestimmt. In dem interaktiven LOOMIS-WOOD-Programm LW51 von STROH [9] wurden dann zuerst die für den Schwingungsgrundzustand und den Subzustand $(\nu_7^1)^{1e}$ bestimmten spektroskopischen Konstanten vorgegeben und das Bandenzentrum so lange variiert, bis sich die in Abbildung 9.9 gezeigte Bildschirmgraphik mit nahezu senkrecht untereinanderstehenden Rotations-Vibrations-Übergängen ergab. Damit waren die *P*-Zweig- und die *R*-Zweig-Übergänge der Fundamentalbande in korrekter Zuordnung der Rotationsquantenzahlen identifiziert, und gleichzeitig war auch das Bandenzentrum festgelegt, das wie erwartet mit dem Anfang des ersten *Q*-Zweigs bei 80.445 cm^{-1} übereinstimmt.

Nach dem gleichen Verfahren wurden auch *P*-Zweig- und *R*-Zweig-Übergänge einer Reihe von Subbanden der ersten bis vierten heißen Bande zugeordnet und die zugehörigen *Q*-Zweige lokalisiert. Die jeweils resultierenden Zentren der einzelnen Subbanden sind in Tabelle 9.4 zusam-

mengefaßt. Demnach liegen die Subbanden $(2\nu_7^2)^{2e} - (\nu_7^1)^{1e}$ und $(2\nu_7^2)^{2f} - (\nu_7^1)^{1f}$, die Q -Zweige

Tabelle 9.4 Zentren der identifizierten Subbanden von NCCNO. Der Fehler der aufgeführten Werte liegt bei $\pm 0.005 \text{ cm}^{-1}$.

Subbande	Zentrum
$(\nu_7^1)^{1e}$	80.445 cm^{-1}
$(2\nu_7^0)^{0e} - (\nu_7^1)^{1e}$	85.670 cm^{-1}
$(2\nu_7^2)^{2e} - (\nu_7^1)^{1e}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 83.845 \text{ cm}^{-1}$
$(2\nu_7^2)^{2f} - (\nu_7^1)^{1f}$	
$(3\nu_7^1)^{1e} - (2\nu_7^0)^{0e}$	87.840 cm^{-1}
$(3\nu_7^3)^{3e} - (2\nu_7^2)^{2e}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 86.805 \text{ cm}^{-1}$
$(3\nu_7^3)^{3f} - (2\nu_7^2)^{2f}$	
$(4\nu_7^2)^{2e} - (3\nu_7^1)^{1e}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 89.930 \text{ cm}^{-1}$
$(4\nu_7^2)^{2f} - (3\nu_7^1)^{1f}$	
$(4\nu_7^4)^{4e} - (3\nu_7^3)^{3e}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 89.425 \text{ cm}^{-1}$
$(4\nu_7^4)^{4f} - (3\nu_7^3)^{3f}$	
$(5\nu_7^5)^{5e} - (4\nu_7^4)^{4e}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 91.775 \text{ cm}^{-1}$
$(5\nu_7^5)^{5f} - (4\nu_7^4)^{4f}$	

$(2\nu_7^2)^{2e} - (\nu_7^1)^{1f}$ und $(2\nu_7^2)^{2f} - (\nu_7^1)^{1e}$ bereits mehr als 2 cm^{-1} oberhalb der Fundamentalbande, und die Subbande $(2\nu_7^0)^{0e} - (\nu_7^1)^{1e}$, der Q -Zweig $(2\nu_7^0)^{0e} - (\nu_7^1)^{1f}$ liegen wie bereits aus dem a -Typ-Rotationsspektrum abgeleitet noch einmal deutlich höher. Dieser Trend setzt sich erwartungsgemäß auch für die nächsten heißen Banden fort.

Abschließend sei noch folgendes angefügt: Das experimentell gefundene Bandenzentrum der Fundamentalbande liegt mit 80.455 cm^{-1} doch recht deutlich unter dem von GUO *et al.* aus der Kombinationsbande $\nu_6 + \nu_7$, aus der Subbande $(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{0e}$ abgeschätzten Termwert von 86 cm^{-1} [5]. Offenbar hat also die NCC-Knickschwingung ν_6 ähnlich wie die CC-Streckschwingung ν_4 einen recht deutlichen Einfluß auf die tiefliegende CCN-Knickschwingung ν_7 .

9.7 Aufzeichnung des SubMMW-Spektrums von NCCNO

Wie bereits eingangs angesprochen, wurde zusätzlich zu den bislang beschriebenen Messungen das a -Typ-Rotationsspektrum von Cyanofulminat NCCNO mit dem *FASSST*-Aufbau an der Ohio State University in Columbus auch im Submillimeterwellen-Bereich um 500 GHz aufgezeichnet. Hintergrund dieser Messungen war, anhand der bei höheren Rotationsquantenzahlen im a -Typ-Rotationsspektrum deutlicher hervortretenden notwendigen Resonanzen auch diejenigen Subzustände von angeregten Zuständen der tiefliegenden CCN-Knickschwingung besser charakterisieren zu können, die im rotationsaufgelösten Vibrationsspektrum nicht beobachtet werden konnten. Nachdem die grundsätzliche Funktionsweise des *FASSST*-Aufbaus und die zur Aufzeichnung des a -Typ-Rotationsspektrums von NCCNO im Submillimeterwellen-Bereich verwendeten Einstellung bereits in Kapitel 4 dargelegt worden sind, bleibt in diesem Abschnitt wiederum nur der „chemische“ Aspekt des Experiments zu behandeln.

9.7.1 Konzeption des Experiments

Der prinzipielle experimentelle Aufbau war vergleichbar mit den in Gießen zur Aufzeichnung des Millimeterwellen-Spektrums verwendeten, unterschied sich jedoch in einigen wesentlichen Details. So betrug die Länge der Absorptionszelle hier nahezu 4 m, die Leistung des ohne Kühlfalle betriebenen Vakuum-Systems war hingegen merklich geringer. Wegen der verglichen mit den Halogenfulminaten deutlich höheren Stabilität von NCCNO wurde von größeren Modifikationen an dem vorhandenen Aufbau oberhalb des detektorseitigen Einlasses der Absorptionszelle abgesehen. Stattdessen wurde über Zwischenstücke und einen Hahn einfach ein waagrecht in einem Röhrenofen der Länge 35 cm ruhendes Pyrolyserohr angeschlossen. Am anderen Ende des Pyrolyserohrs wurde über einen weiteren Hahn das Probengefäß befestigt. Der Druck wurde diesmal an einem oberhalb des Einlasses montierten PIRANI-Manometer abgelesen.

9.7.2 Durchführung der Messungen

Zur Aufzeichnung eines Spektrums wurde so vorgegangen, daß zunächst das Drehventil zum Vakuum-System und der Hahn zwischen Absorptionszelle und Pyrolyserohr geöffnet wurden und so die Apparatur evakuiert wurde. Der Röhrenofen wurde nun bis zu einer Temperatur von 550 °C aufgeheizt und schließlich der Hahn zwischen Pyrolyserohr und Probengefäß geöffnet. Nach einiger Zeit wurde das Drehventil zum Vakuum-System soweit geschlossen, daß in der Absorptionszelle ein Druck von rund $3.0 \cdot 10^{-2}$ mbar aufrechterhalten werden konnte. Durch leichtes Erwärmen des Pyrolysevorläufers wurde schließlich ein Druck von etwa $7.5 \cdot 10^{-2}$ mbar eingestellt und ein Submillimeterwellen-Spektrum aufgezeichnet. Wie in Kapitel 4 beschrieben, wurde zusätzlich ein weiteres Spektrum nach Zugabe einer geringen Menge von Schwefeldioxid SO₂ aufgezeichnet.

9.8 Qualitative Interpretation des SubMMW-Spektrums

Da die Rotationsquantenzahlen in dem untersuchten Frequenzbereich bereits oberhalb von 100 liegen und die Satellitenstrukturen für verschiedene Rotationsquantenzahlen daher überlagert sind, konnte eine eindeutige Zuordnung der beobachteten *a*-Typ-Rotationsübergänge nur anhand der bereits angesprochenen spektroskopischen Konstanten erfolgen, die aus den *a*-Typ-Rotationsübergängen im Millimeterwellen-Bereich bestimmt worden waren. Eindeutig identifiziert werden konnten wie erhofft *a*-Typ-Rotationsübergänge vom Grundzustand bis zum fünften angeregten Zustand der tiefliegenden CCN-Knickschwingung ν_7 , diesmal aber jeweils in sämtlichen Subzuständen. Zur Illustration sei auf Abbildung 9.10 und 9.11 verwiesen. Bemerkenswert ist vor allem, daß hier sogar Übergänge mit $|k| \equiv |l_7| = 5$ sehr stark aufgespalten sind.

9.9 Quantitative Analyse der Spektren

Zum Abschluß der vorgestellten spektroskopischen Untersuchungen am Cyanofulminat NCCNO stand wieder eine quantitative Analyse der zugeordneten Rotations- und Rotations-Vibrations-Übergänge an. Anders als im Fall von Chlorfulminat ClCNO und Bromfulminat BrCNO konnte diesmal eine Analyse nach dem konventionellen Modell eines linearen Moleküls mit einer leicht modifizierten Version des effektiven Hamilton-Operators nach YAMADA, BIRSS und ALIEV

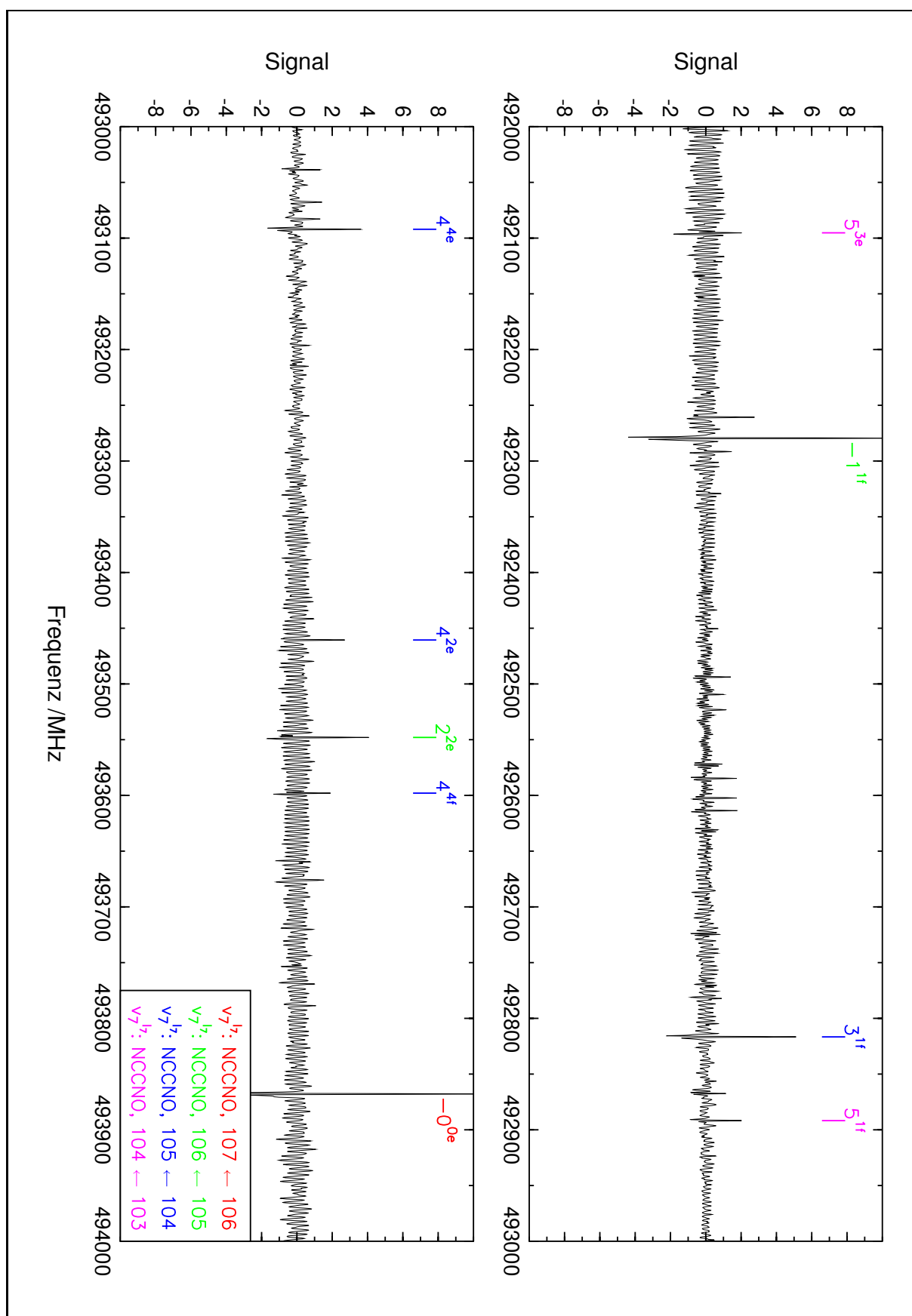


Abbildung 9.10 Übersichtsspektrum von NCCNO um 493 GHz. Die identifizierten α -Typ-Rotationsübergänge in angeregten Zuständen der tiefliegenden CCN-Knickschwingung ν_7 verteilen sich auf insgesamt vier Rotationsquantenzahlen.

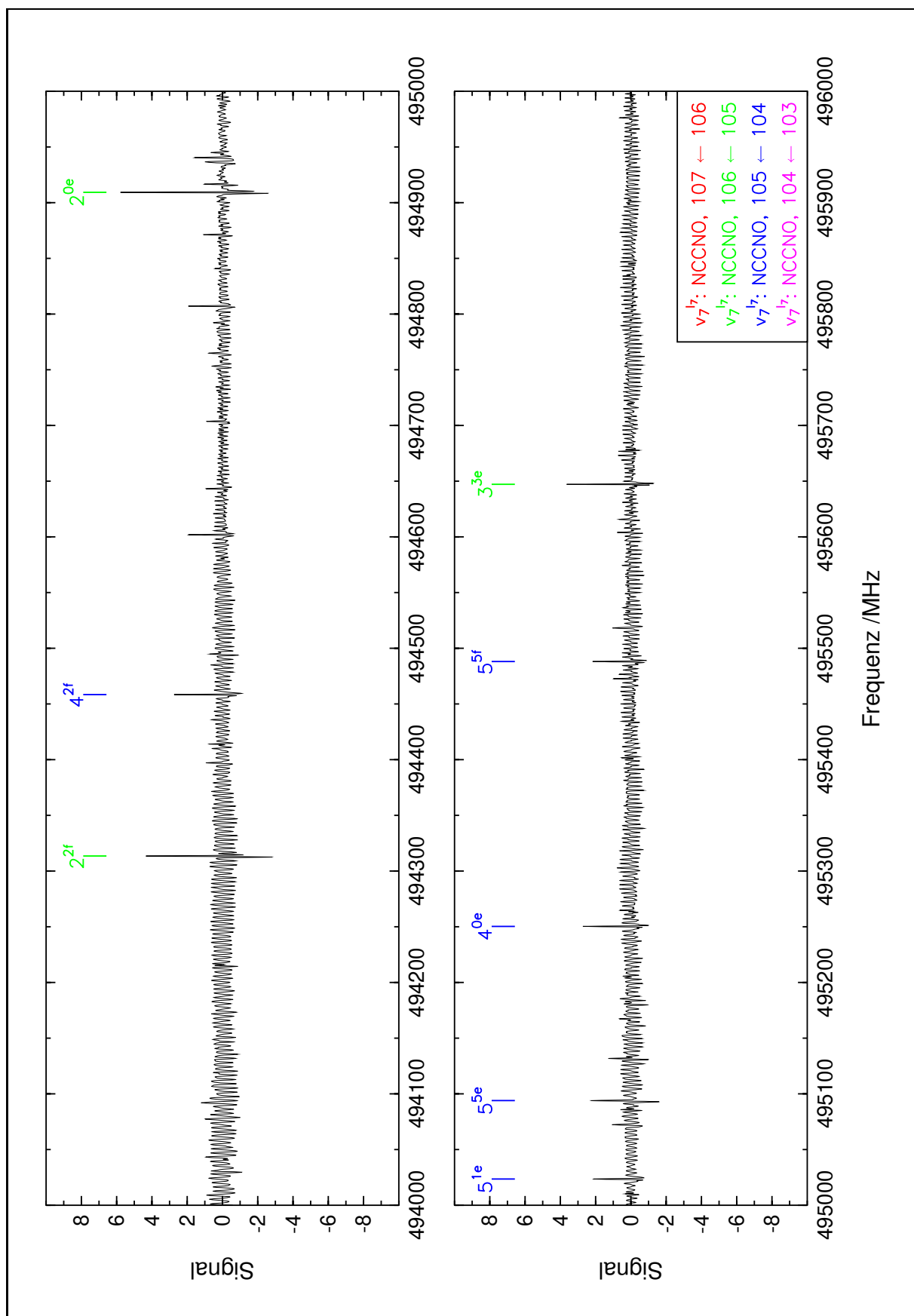


Abbildung 9.11 Übersichtsspektrum von NCCNO um 495 GHz. Auch hier verteilen sich die identifizierten *a*-Typ-Rotationsübergänge in angeregten Zuständen der tieflegenden CCN-Knickschwingung ν_7 auf verschiedene Rotationsquantenzahlen.

[10,11] vorgenommen werden, der bereits in Abschnitt 3.3.1 beschrieben wurde. Zusätzlich wurde wieder in Zusammenarbeit mit Stephen Ross auch eine Analyse nach dem Modell des halbstarren Knickschwingers durchgeführt und mit dem Programm GSRB eine effektive Potentialfunktion für die tiefliegende CCN-Knickschwingung angepaßt.

9.9.1 Analyse nach dem konventionellen Modell eines linearen Moleküls

Effektive Konstanten für den Grundzustand und den ersten bis fünften angeregten Zustand der tiefliegenden Knickschwingung ν_7 wurden ausgehend von dem Programm linc96x5 bestimmt, in dem die Matrixelemente des effektiven Hamilton-Operators nach YAMADA *et al.* bereits in etwas erweiterter Form implementiert sind. Da dieses Programm jedoch nur bis zu fünf Vibrationszustände gleichzeitig behandeln kann, mußte es zunächst um einen weiteren Vibrationszustand ergänzt werden. Das resultierende Programm trägt entsprechend die Bezeichnung linc96x6. Auch mußten die Dimensionen einiger Felder vergrößert werden, womit anstelle von 4000 jetzt 10000 Übergänge simultan erfaßt werden können.

Alle experimentellen Daten wurden gemäß ihren jeweiligen Unsicherheiten gewichtet, wobei für die Rotations-Vibrations-Übergänge generell von einer Unsicherheit von $2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ausgegangen wurde. Die *a*-Typ-Rotationsübergänge mußten demhingegen differenzierter betrachtet werden: Für die in Gießen im Millimeterwellen-Bereich gemessenen Übergänge wurde im allgemeinen eine Unsicherheit von 10 kHz zugrunde gelegt, lediglich für die unter deutlich ungünstigeren Bedingungen zwischen 159 und 179 GHz aufgezeichneten Übergänge mußte von einer doppelt so großen Unsicherheit von 20 kHz ausgegangen werden. Für die in Columbus im Submillimeterwellen-Bereich gemessenen Übergänge bedingte das etwas andere Meßverfahren hingegen eine Unsicherheit von etwa 250 kHz.

Auch mit den bereits um einen Term $q_{tJJ}J^2(J+1)^2$ erweiterten Matrixelementen aus dem Programm linc96x5 konnten aber insbesondere die Übergangsfrequenzen im Submillimeterwellen-Bereich noch nicht völlig zufriedenstellend reproduziert werden. Daher wurde nach einer Reihe von Versuchen zusätzlich ein Term $s_{Jl}k^2$ eingeführt, womit sich schließlich die nachfolgend aufgeführten Matrixelemente ergaben:

$$\begin{aligned}
 \langle v_t, k | \hat{H} | v_t, k \rangle &= G_v + x_l k^2 + y_l k^4 + z_l k^6 \\
 &+ [B_v + d_{Jl} k^2 + h_{lJ} k^4] f(k, k) \\
 &- [D_v + h_{Jl} k^2] f(k, k)^2 + [H_v + s_{Jl} k^2] f(k, k)^3 \\
 \langle v_t, l | \hat{H} | v_t, k+2 \rangle &= \frac{1}{4} [q_t + q_{tJ} J(J+1) + q_{tJJ} J^2(J+1)^2 + q_{tl} (k+1)^2] \\
 &\cdot \sqrt{(v_t - k)(v_t + k + 2)} f(k, k+2) \\
 \langle v_t, l | \hat{H} | v_t, k+4 \rangle &= \frac{1}{4} u_{tt} \\
 &\cdot \sqrt{(v_t - k - 2)(v_t - k)(v_t + k + 2)(v_t + k + 4)} f(k, k+4) .
 \end{aligned} \tag{9.1}$$

Die Funktionen $f(k, k)$, $f(k, k+2)$ und $f(k, k+4)$ sind hierbei wie in Gleichung (3.83) definiert.

Nachdem auf der Grundlage dieser Matrixelemente ein Satz von Parametern angepaßt worden war, mit dem sowohl die Übergangsfrequenzen aller *a*-Typ-Rotationsübergänge als auch die Übergangswellenzahlen der *P*-Zweig- und *R*-Zweig-Übergänge ohne erkennbare systematische

Tabelle 9.5 Effektive Konstanten für die Zustände $n\nu_7$ von NCCNO.

	Grund	ν_7	$2\nu_7$	$3\nu_7$
G_v /cm ⁻¹	0	80.524 182 (10)	166.118 254 (16)	254.313 248 (21)
x_l /cm ⁻¹			-0.378 502 7 (37)	-0.279 065 2 (25)
y_l /10 ⁻³ cm ⁻¹				
z_l /10 ⁻⁶ cm ⁻¹				
B_v /MHz	2 310.998 319 (63)	2 323.924 123 (45)	2 335.035 324 (70)	2 345.744 852 (54)
d_{Jl} /MHz			0.240 747 (23)	0.187 640 2 (96)
h_{lJ} /kHz				
D_v /Hz	143.345 (21)	174.372 (15)	190.767 (26)	208.253 (23)
h_{Jl} /Hz			2.076 5 (87)	1.172 8 (42)
H_v /μHz	199.1 (14)	305.4 (11)	313.9 (22)	344.0 (34)
s_{Jl} /μHz			15.20 (78)	8.19 (66)
q_7 /MHz		4.335 882 (89)	4.167 35 (22)	4.055 580 (46)
q_{7l} /MHz				
q_{7J} /Hz		-21.537 (30)	-18.240 (67)	-16.396 (18)
q_{7JJ} /μHz		132.1 (21)	96.9 (36)	82.0 (17)
u_{77} /Hz				0.142 4 (23)
σ /kHz	←			18.5
	$4\nu_7$	$5\nu_7$	$6\nu_7$	$7\nu_7$
G_v /cm ⁻¹	345.064 78 (65)	437.905 52 (38)		
x_l /cm ⁻¹	-0.219 87 (20)	-0.162 009 (11)	-0.117 333 (81)	-0.077 522 5 (80)
y_l /10 ⁻³ cm ⁻¹	0.915 (10)	0.673 79 (76)	0.622 8 (47)	0.428 3 (26)
z_l /10 ⁻⁶ cm ⁻¹			-2.349 (63)	-0.476 6 (69)
B_v /MHz	2 355.920 555 (81)	2 365.712 194 (56)	2 375.192 00 (15)	2 384.377 92 (13)
d_{Jl} /MHz	0.162 385 (32)	0.138 051 (12)	0.119 952 (20)	0.108 114 (12)
h_{lJ} /kHz	-0.579 4 (17)	-0.411 08 (44)	-0.306 62 (46)	-0.263 51 (21)
D_v /Hz	224.71 (29)	241.00 (16)	256.885 (93)	271.80 (10)
h_{Jl} /Hz	0.611 (37)	0.225 (14)		
H_v /μHz	359.1 (34)	317.0 (43)	462 (24)	240 (29)
s_{Jl} /μHz	6.10 (38)	9.72 (37)		
q_7 /MHz	3.970 6 (13)	3.897 359 (32)	3.848 06 (72)	3.792 619 (62)
q_{7l} /MHz	0.001 87 (30)	0.002 93 (12)	0.002 908 (47)	0.001 210 (76)
q_{7J} /Hz	-15.13 (11)	-14.080 (13)	-14.17 (11)	-13.576 (40)
q_{7JJ} /μHz	62.8 (33)	56.3 (12)		
u_{77} /Hz	0.286 (25)	0.453 5 (90)	0.398 7 (21)	0.171 6 (39)
σ /kHz	→			14.9
				16.6

Abweichungen reproduziert werden konnten, wurden zunächst Prognosen für die Übergangswellenlängen der zugehörigen Q -Zweig-Übergänge berechnet, die ja in dem initialen Datensatz noch nicht enthalten waren. Anschließend wurde über eine automatische Routine aus der Linienliste die jeweils nächstliegende Übergangswellenlänge ausgelesen und in den Datensatz aufgenommen. Nachdem die Plausibilität der so erhaltenen Zuordnungen eingehend überprüft worden war, wurden abschließend abermals effektive Konstanten bestimmt. Anzumerken ist noch, daß beim Anpassen von Parametern grundsätzlich alle diejenigen Übergänge nicht berücksichtigt wurden, die erkennbar von anderen Übergängen überlagert waren.

Im nächsten Schritt wurden effektive Konstanten auch für den sechsten und siebten angeregten Zustand der tiefliegenden Knickschwingung ν_7 bestimmt, wozu ebenfalls das Programm linc96x6 mit den in Gleichung (9.1) vorgestellten Matrixelementen verwendet wurde. Da diesmal aber nur a -Typ-Rotationsübergänge aus dem Millimeterwellen-Bereich zur Verfügung standen, konn-

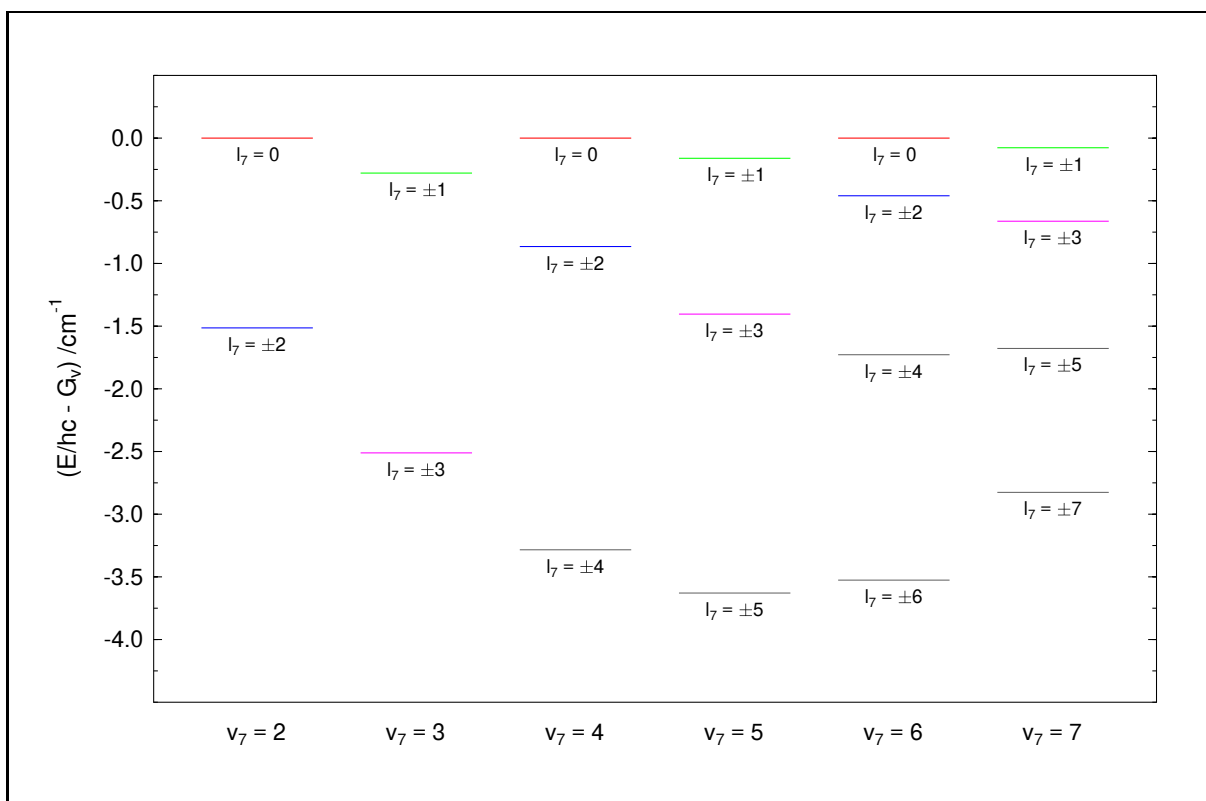


Abbildung 9.12 Reduzierte Termwerte von NCCNO im zweiten bis siebten angeregten Zustand der tiefliegenden Knickschwingung ν_7 , bereinigt um den vom schwingungsinduzierten Drehimpuls unabhängigen Hauptbeitrag G_v .

ten für diese Vibrationszustände allerdings weder die Konstante s_{Jl} noch die Konstante q_{tJJ} bestimmt werden.

Die so schließlich erhaltenen Konstanten sind in Tabelle 9.5 zusammengefaßt; eine Übersicht sämtlicher experimenteller Übergangsfrequenzen und -wellenzahlen mit deren Abweichungen vom jeweils berechneten Wert kann Anhang F entnommen werden. Wie schon bei der qualitativen Interpretation des α -Typ-Rotationsspektrums angedeutet, sind die Konstanten d_{Jl} , in denen die Abhängigkeit der spektroskopischen Rotationskonstanten der einzelnen Subzustände vom Betrag der Quantenzahl k , vom Betrag der Quantenzahl l_7 des schwingungsinduzierten Drehimpulses zum Ausdruck kommt, mit rund 200 kHz ungewöhnlich groß; zum Vergleich sei gesagt, daß die entsprechenden Konstanten bei der tiefliegenden CCC-Knickschwingung von 3-Thioxopropadien-1-on OC_3S nur um 10 kHz liegen [12–14]. Auch die Zentrifugalverzerrungskonstanten D_v sind erheblich größer als beim OC_3S , jedoch nicht mehr ganz so groß wie beim ClCNO oder beim BrCNO .

Betrachtet man die Vibrationsabhängigkeit einzelner Konstanten, so fällt zunächst auf, daß die Rotationskonstante B_v vom Grundzustand zum ersten angeregten Zustand der tiefliegenden Knickschwingung ν_7 um rund 13 MHz zunimmt, vom ersten zum zweiten angeregten Zustand hingegen nur noch um rund 11 MHz, was als weiteres Indiz für einen starken quartischen Beitrag zur effektiven Potentialfunktion der Knickschwingung gewertet werden kann. Entsprechend wird auch die Konstante x_l , in der im wesentlichen die Beiträge des schwingungsinduzierten Drehimpulses zu den Termwerten der einzelnen Subzustände erfaßt sind, mit steigender Vibrationsanregung zunehmend weniger negativ. Wie in Abbildung 9.12 illustriert, rücken dadurch

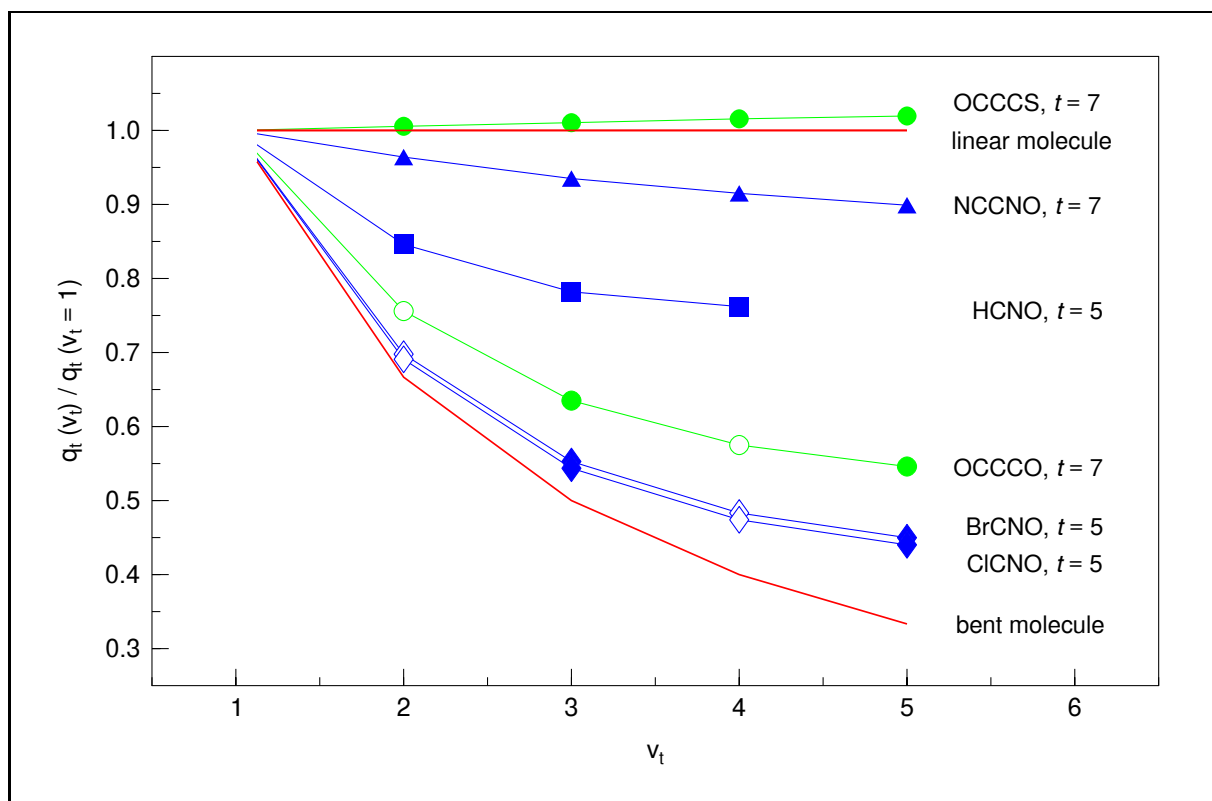


Abbildung 9.13 Die l -Typ-Verdopplungskonstanten einiger quasilinearer Moleküle in angeregten Zuständen ihrer anharmonischen Knickschwingung III. Wie gehabt sind auch hier wieder l -Typ-Verdopplungskonstanten *relativ* zur l -Typ-Verdopplungskonstante im ersten angeregten Zustand eingetragen.

etwa die Subzustände mit $|l_7| = 2$ immer näher an den Subzustand mit $l_7 = 0$ heran. Als Konsequenz daraus nimmt die l -Typ-Resonanz mit steigender Vibrationsanregung überproportional stark zu, zumal die l -Typ-Verdopplungskonstante q_7 nur noch langsam abnimmt.

Quantitativ ist die leichte Abnahme der l -Typ-Verdopplungskonstante mit steigender Vibrationsanregung in Abbildung 9.13 gezeigt. Wiederum bestätigt sich, daß Cyanofulminat NCCNO zwar deutlich weniger quasilinear ist als etwa die Knallsäure HCNO, aber immer noch leichte Anzeichen quasilinearen Verhaltens zeigt.

Die für die Isotopomere $^{15}\text{NCCNO}$, N^{13}CCNO , NCC^{15}NO und NCCN^{18}O im Grundzustand und in angeregten Zuständen der tiefliegenden Knickschwingung ν_7 aus den entsprechenden a -Typ-Rotationsübergängen im Millimeterwellen-Bereich resultierenden Konstanten sind in Tabelle 9.6 aufgeführt. Grundsätzlich gelten auch wieder hier die bereits für das Hauptisotopomer getroffenen Feststellungen. Anzumerken ist jedoch noch, daß die für den Schwingungsgrundzustand des Hauptisotopomers und aller substituierten Isotopomere gefundenen Rotationskonstanten systematisch um rund $3 \cdot 10^{-7}$ größer sind als die von BRUPBACHER *et al.* durch Fourier-Transform-Mikrowellen-Spektroskopie bestimmten Rotationskonstanten [6], wie sie eingangs in Tabelle 9.3 wiedergegeben wurden. Die Ursache dieser Abweichung konnte zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch nicht abschließend geklärt werden.

In Tabelle 9.7 sind die für das Hauptisotopomer im ersten angeregten Zustand der niedrigstliegenden Streckerschwingung ν_4 und in den zugehörigen Kombinationszuständen $\nu_4 + \nu_7$ und $\nu_4 + 2\nu_7$ erhaltenen Konstanten zusammengefaßt, die wiederum ausschließlich auf a -Typ-Rotationsüber-

Tabelle 9.6 Effektive Konstanten für die Zustände $n\nu_7$ von substituierten Isotopomeren.

	$^{15}\text{NCCNO}$	N^{13}CCNO	NCC^{15}NO	NCCN^{18}O
Grund				
B_v /MHz	2 245.151 51 (11)	2 290.863 471 (83)	2 297.897 36 (22)	2 205.346 96 (27)
D_v /Hz	135.07 (12)	141.477 (87)	142.01 (23)	130.09 (26)
H_v /μHz	217 (27)	221 (20)	235 (53)	196 (56)
σ /kHz	8.2	5.8	15.9	17.2
ν_7				
B_v /MHz	2 257.658 505 (72)	2 303.673 359 (78)	2 310.766 52 (11)	2 217.602 97 (13)
D_v /Hz	164.334 (75)	172.029 (87)	172.74 (12)	158.19 (13)
H_v /μHz	302 (10)	325 (21)	322 (30)	274 (30)
q_7 /MHz	4.121 190 (80)	4.263 537 (83)	4.286 26 (12)	3.992 53 (14)
q_{7J} /Hz	−19.450 (21)	−20.466 (23)	−20.603 (35)	−18.460 (36)
σ /kHz	7.3	7.2	11.0	11.6
$2\nu_7$				
x_l /cm $^{-1}$	−0.389 6 (73)	−0.372 2 (38)	−0.388 7 (74)	
B_v /MHz	2 268.425 11 (16)	2 314.678 898 (88)	2 321.829 35 (17)	
d_{Jl} /MHz	0.230 733 (44)	0.239 245 (26)	0.239 526 (49)	
D_v /Hz	180.05 (10)	188.384 (60)	189.39 (12)	
h_{Jl} /Hz	1.866 (12)	1.995 8 (76)	2.000 (14)	
q_7 /MHz	4.086 (33)	4.095 (18)	4.195 (34)	
q_{7J} /Hz	−17.61 (48)	−17.55 (26)	−18.34 (49)	
σ /kHz	9.8	6.2	11.2	

gängen im Millimeterwellen-Bereich beruhen. Tatsächlich beträgt die Konstante x_l im Zustand $\nu_4 + 2\nu_7$ weniger als zwei Drittel von derjenigen im Zustand $2\nu_7$, und auch die Konstante d_{Jl} ist deutlich kleiner, ein zusätzlicher Beleg für eine merklich harmonischere effektive Potentialfunktion der Knickschwingung bei gleichzeitiger Anregung der CC-Streckschwingung ν_4 .

Schließlich sind in Tabelle 9.8 die für die ersten angeregten Zustände der Knickschwingungen ν_5 und ν_6 resultierenden Konstanten zusammengefaßt, wobei noch einmal die sehr große Ähnlichkeit zwischen den beiden l -Typ-Verdopplungskonstanten q_5 und q_6 ins Auge fällt. In Hinblick auf die harmonischen Wellenzahlen beider Knickschwingungen sollte diese Übereinstimmung aber auch nicht überbewertet werden, da sich die Vorfaktoren f aus Gleichung (8.3) gerade für höherliegende Knickschwingungen auch in einem weitgehend linearen Molekül merklich unterscheiden können. Bei den Kombinationszuständen $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_6 + \nu_7$ konnten den einzelnen

Tabelle 9.7 Effektive Konstanten für die Zustände $\nu_4 + n\nu_7$ von NCCNO.

	ν_4	$\nu_4 + \nu_7$	$\nu_4 + 2\nu_7$
x_l /cm $^{-1}$			−0.245 9 (19)
B_v /MHz	2 309.177 468 (77)	2 321.407 40 (13)	2 332.147 04 (12)
d_{Jl} /MHz			0.193 236 (35)
D_v /Hz	143.825 (85)	170.77 (15)	179.870 (82)
h_{Jl} /Hz			2.571 0 (99)
H_v /μHz	245 (21)	371 (37)	342 (19)
q_7 /MHz		4.090 32 (14)	3.926 (12)
q_{7J} /Hz		−17.042 (39)	−13.11 (35)
σ /kHz	5.4	12.4	7.8

Tabelle 9.8 Effektive Konstanten für die Zustände ν_5 und ν_6 von NCCNO sowie spektroskopische Konstanten für die zugehörigen Kombinationszustände $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_6 + \nu_7$.

	ν_5	$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^0$	$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^0$	$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^2$	$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^2$
$B_{v/\text{ps}}/\text{MHz}$	2 313.059 676 (69)	2 325.596 74 (21)	2 326.078 93 (14)	2 325.884 42 (10)	2 325.883 531 (67)
$D_{v/\text{ps}}/\text{Hz}$	141.352 (76)	−108.20 (49)	239.16 (24)	452.45 (12)	107.455 (56)
$H_{v/\text{ps}}/\mu\text{Hz}$	154 (19)	2 500 (490)	830 (140)		
$L_{\text{ps}}/\mu\text{Hz}$		−4.13 (21)	0.076 (26)	3.289 (34)	−0.125 9 (43)
M_{ps}/nHz		0.338 (31)		−0.210 3 (88)	
q_5/MHz	0.936 973 (76)				
q_{5J}/Hz	−0.546 (21)				
σ/kHz	6.8	← 5.6 →			
	ν_6	$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{0e}$	$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{0f}$	$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{2e}$	$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{2f}$
$B_{v/\text{ps}}/\text{MHz}$	2 314.867 525 (56)	2 326.957 26 (17)	2 327.897 49 (17)	2 327.459 42 (10)	2 327.458 80 (10)
$D_{v/\text{ps}}/\text{Hz}$	141.265 (61)	76.00 (30)	198.80 (30)	266.20 (11)	146.81 (11)
$H_{v/\text{ps}}/\mu\text{Hz}$	208 (15)	280 (170)	610 (170)	103 (27)	102 (27)
$L_{\text{ps}}/\mu\text{Hz}$		−0.134 (32)	−0.013 (32)		
M_{ps}/nHz					
q_6/MHz	0.945 439 (61)				
q_{6J}/Hz	0.717 (17)				
σ/kHz	5.5	← 7.0 →			

Serien über die unterschiedlichen Aufspaltungsmuster¹ zwar die Beträge der Quantenzahl k zugeordnet werden, die Zuordnung der Paritäten zumindest für den Kombinationszustand $\nu_6 + \nu_7$ war aber nur durch die Ergebnisse von GUO *et al.* möglich, die den Subzustand $(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{0e}$ anhand einer rotationsaufgelösten Kombinationsbande charakterisieren konnten [5]. Sämtliche Versuche zur Anpassung von Parametern mit einem effektiven Hamilton-Operator etwa nach YAMADA *et al.* [10, 11] blieben jedoch mangels hinreichend genauer Startwerte insbesondere für die vibratorischen Parameter bislang erfolglos, so daß in Tabelle 9.8 für beide Kombinationszustände nur Reihenentwicklungskonstanten nach Gleichung (1.11) angegeben sind.

9.9.2 Analyse nach dem Modell des halbstarren Knickschwingers

Analog der Analyse der extrem anharmonischen XCN-Knickschwingungen von Bromfulminat BrCNO und Chlorfulminat ClCNO wurden auch für die Analyse der tiefliegenden CCN-Knickschwingung von Cyanofulminat NCCNO ausschließlich Übergänge zwischen Niveaus mit $J \leq 9$ verwendet, die wieder durch Extrapolation berechnet werden mußten. Neben a -Typ-Rotationsübergängen des Hauptisotopomers und der Isotopomere $^{15}\text{NCCNO}$, N^{13}CNO , NCC^{15}NO und NCCN^{18}O schlossen diese Übergänge diesmal aber auch Rotations-Vibrations-Übergänge des Hauptisotopomers ein. Eine Zusammenstellung findet sich ebenfalls in Anhang F.

Die anzupassende effektive Potentialfunktion $V_{\text{eff}}(\rho)$ wurde hier als einfache Reihenentwicklung, als quadratisch-quartische Potentialfunktion parametrisiert:

$$V_{\text{eff}}(\rho) = \frac{1}{2}f_{\alpha\alpha}\rho^2 + \frac{1}{24}f_{\alpha\alpha\alpha\alpha}\rho^4, \quad (9.2)$$

wobei $f_{\alpha\alpha}$ die quadratische und $f_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$ die quartische Kraftkonstante bezeichnet und die Knickschwingungs-Koordinate ρ wieder wie in Abbildung 3.4 und 3.5 gezeigt als Komplement des Winkels γ der Knickschwingung großer Amplitude definiert ist. Haben beide Kraftkonstanten

¹Die Aufspaltung der Serien mit $|k| = 2$ hängt von $(J+1)^2$ und höheren Termen ab, die Aufspaltung der Serien mit $k = 0$ hingegen bereits von $(J+1)$.

ein positives Vorzeichen, so liegt in der linearen Geometrie ein Potentialminimum vor. Hat demgegenüber die quadratische Kraftkonstante $f_{\alpha\alpha}$ ein negatives Vorzeichen, so liegt in der linearen Geometrie ein Potentialmaximum vor, und für den Ort ρ_m des Potentialminimums gilt:

$$\rho_m = \sqrt{\frac{-6f_{\alpha\alpha}}{f_{\alpha\alpha\alpha}}} . \quad (9.3)$$

Für die CCN-Knickschwingung von NCCNO konnte allerdings wie oben dargelegt mit einiger Sicherheit von einem Potentialminimum in der linearen Geometrie ausgegangen werden.

Startwerte für die verschiedenen Kernabstände im Potentialminimum wurden diesmal von einer *ab initio* -Berechnung von PASINSZKI und WESTWOOD [4] auf QCISD(T)/6-31G* -Niveau (*full*) übernommen, deren Resultate in Tabelle 9.9 zusammengefaßt sind. Für die Variation der ein-

Tabelle 9.9 Auf QCISD(T)/6-31G* -Niveau (*full*) berechnete Geometrien von NCCNO als Funktion des CCN-Winkels [4].

$a(\text{CCN})$ /deg	180.0	175.0 *	165.0 *	155.0 *	145.0 *	135.0 *
ρ /rad	0.000 00	0.087 27	0.261 80	0.436 33	0.610 87	0.785 40
$r(\text{NC})$ /pm	118.0	117.9	117.9	117.8	117.8	117.7
$r(\text{CC})$ /pm	137.3	137.3	137.6	138.2	139.0	140.0
$r(\text{CN})$ /pm	117.9	118.0	118.3	118.8	119.7	120.7
$r(\text{NO})$ /pm	121.2	121.2	121.1	120.9	120.6	120.3
$a(\text{NCC})$ /deg	180.0	179.6	178.7	177.9	177.3	177.0
$a(\text{CNO})$ /deg	180.0	178.6	175.8	173.2	170.7	168.6
E/hc /cm ⁻¹	0.0	2.9	24.6	91.5	285.5	733.7

* Bei der Geometrie-Optimierung festgehalten.

zelnen Kernabstände mit der wieder im Bogenmaß angegebenen Knickschwingungs-Koordinate ρ ergibt sich unmittelbar:

$$\begin{aligned} \Delta r(\text{CC}) / \text{pm} &= 4.432 \cdot (\rho / \text{rad})^2 \\ \Delta r(\text{CN}) / \text{pm} &= 4.509 \cdot (\rho / \text{rad})^2 \\ \Delta r(\text{NO}) / \text{pm} &= -1.496 \cdot (\rho / \text{rad})^2 ; \end{aligned} \quad (9.4)$$

der NC-Abstand wurde hierbei als konstant angenommen. Entsprechend findet man für die Variation der Bindungswinkel mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ :

$$\begin{aligned} \Delta a(\text{NCC}) / \text{rad} &= 0.0736 \cdot \rho / \text{rad} \\ \Delta a(\text{CNO}) / \text{rad} &= 0.2615 \cdot \rho / \text{rad} . \end{aligned} \quad (9.5)$$

Damit gilt für die Variation der Kernabstände tendenziell weiterhin das bereits in Abschnitt 8.3 für BrCNO und ClCNO Gesagte; hinsichtlich der Variation der Bindungswinkel fällt auf, daß der CNO-Winkel offenbar sehr viel stärker vom CCN-Winkel abhängt als der NCC-Winkel.

Da diesmal Daten für eine hinreichende Anzahl von Isotopomeren zur Verfügung standen, konnten schließlich neben den Parametern der Potentialfunktion $V_{\text{eff}}(\rho)$ auch sämtliche Kernabstände im Potentialminimum, in der linearen Geometrie angepaßt werden. Zusätzlich wurde für die

in Gleichung (9.4) angegebenen Änderungen der Kernabstände mit der Knickschwingungs-Koordinate ρ wieder ein gemeinsamer Skalierungs-Faktor ϕ angepaßt, wohingegen die Änderungen der Bindungswinkel auf den in Gleichung (9.5) angegebenen Werten festgehalten wurden.

Die so resultierenden Konstanten sind in Tabelle 9.10 aufgelistet, wobei die Standardabweichung

Tabelle 9.10 Mit dem Programm GSRB angepaßte Parameter für die CCN-Knickschwingung von NCCNO.

	Durchlauf I	Durchlauf II
$f_{\alpha\alpha}$ /aJ rad ⁻²	0.028 935 (32)	0.028 931 (31)
$f_{\alpha\alpha\alpha\alpha}$ /aJ rad ⁻⁴	0.436 4 (11)	0.436 6 (11)
$r_m(\text{NC})$ /pm	116.115 (70)	116.115 (68)
$r_m(\text{CC})$ /pm	136.68 (16)	136.68 (16)
$r_m(\text{CN})$ /pm	116.60 (17)	116.60 (17)
$r_m(\text{NO})$ /pm	119.418 (76)	119.417 (74)
ϕ	1.217 8 (19)	1.217 5 (19)
\hat{q} /MHz		0.069 (14)
σ /MHz	1.432	1.406

chung wieder um 1 MHz liegt. Zusätzlich sind auch die Konstanten aus einem zweiten Durchlauf aufgeführt, bei dem zusätzlich ein Parameter \hat{q} angepaßt wurde. Dieser Parameter erfaßt näherungsweise die Beiträge der Normalschwingungen kleiner Amplitude zur *l*-Typ-Verdopplung [15], hatte hier jedoch nur einen sehr kleinen Einfluß auf die anderen Konstanten und auf die Standardabweichung und war dementsprechend nur schlecht bestimmt.

In der Tat liegt also eine effektive Potentialfunktion mit einem deutlichen quartischen Beitrag vor; geht man von der Einheit aJ zur Einheit cm⁻¹ über, so erhält man:

$$V_{\text{eff}}(\rho) / \text{cm}^{-1} = 728.30 (80) \cdot (\rho / \text{rad})^2 + 915.4 (23) \cdot (\rho / \text{rad})^4, \quad (9.6)$$

womit der quadratische und der quartische Beitrag in der gleichen Größenordnung liegen. Wie in Abbildung 9.14 illustriert, ist die empirisch gefundene effektive Potentialfunktion allerdings weniger quartisch als die auf QCISD(T)/6-31G* -Niveau (*full*) von PASINSZKI und WESTWOOD berechnete [4]. Außer dem bereits in Abschnitt 8.3 angesprochenen prinzipiellen Unterschied, daß die effektive Potentialfunktion eines halbstarren Knickschwingers noch Beiträge durch die Normalschwingungen kleiner Amplitude beinhaltet, mag diese doch recht deutliche Abweichung vor allem auf einen zu kleinen Bassissatz bei der *ab initio* -Berechnung zurückzuführen sein. Zum Vergleich sei schließlich noch angefügt, daß für die HCN-Knickschwingung der Knallsäure HCNO eine überwiegend quartische effektive Potentialfunktion mit einem *negativen* quadratischen Beitrag erhalten wurde [16]:

$$V_{\text{eff}}(\rho) / \text{cm}^{-1} = -301.2 (27) \cdot (\rho / \text{rad})^2 + 1973.9 (39) \cdot (\rho / \text{rad})^4. \quad (9.7)$$

Neben der angepaßten Potentialfunktion ist in Abbildung 9.14 auch das resultierende Term-schema der CCN-Knickschwingung des Hauptisotopomers bis 550 cm⁻¹ oberhalb des Potential-minimums gezeigt. Farbgebung und Bezeichnung der Subzustände entsprechen wieder wie in

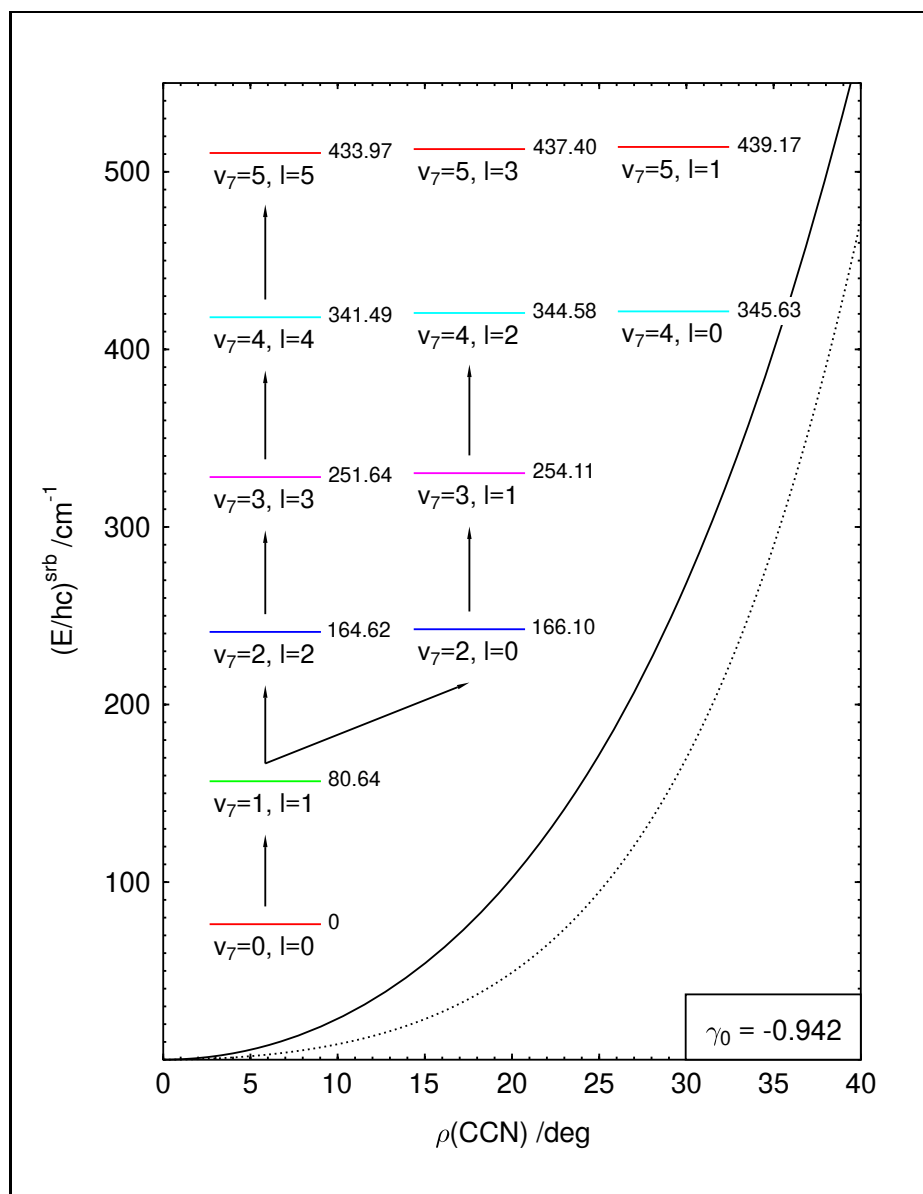


Abbildung 9.14 Angepaßte Potentialfunktion für die quasilineare CCN-Knickschwingung von NCCNO und resultierende Termwerte des Hauptisotopomers. Die gepunktete Linie repräsentiert die von PASINSZKI und WESTWOOD berechnete Potentialfunktion [4], und wieder folgt die Bezeichnung der Subzustände der Terminologie eines linearen Moleküls.

Abbildung 9.3 der Terminologie eines linearen Moleküls mit einer zweidimensionalen CCN-Knickschwingung, wohingegen die Aufteilung in die einzelnen Stapel der Terminologie eines gewinkelten, eines fast prolaten Moleküls mit einer eindimensionalen CCN-Knickschwingung entspricht: Mit $k_a = l$ repräsentiert der linke Stapel den Grundzustand, der mittlere Stapel den ersten angeregten Zustand und der rechte Stapel den zweiten angeregten Zustand einer eindimensionalen CCN-Knickschwingung. Die Pfeile kennzeichnen nochmals die zusammen mit den a -Typ-Rotationsübergängen analysierten Subbanden von Rotations-Vibrations-Übergängen. Vergleicht man die aus den angepassten Parametern resultierenden Termwerte $(\frac{E}{hc})^{\text{srb}}$ anhand von Tabelle 9.11 mit den experimentellen Termwerten $(\frac{E}{hc})$, so zeigt sich, daß die experimentellen Termwerte im allgemeinen mit einer Abweichung von deutlich weniger als 1 cm^{-1} reproduziert werden können. Entsprechend ist auch der aus der Analyse resultierende Quasilinearitätsparameter γ_0 mit -0.942 nur unwesentlich kleiner als der aus den experimentellen Termwerten

Tabelle 9.11 Resultierende Termwerte für das Hauptisotopomer in angeregten Zuständen der CCN-Knickschwingung.

	$\left(\frac{E}{hc}\right)^{\text{srb}} / \text{cm}^{-1}$	$\left(\frac{E}{hc}\right) / \text{cm}^{-1}$
Grund	0*	0*
$(\nu_7^1)^{1e/f}$	80.64	80.524 182 (10)
$(2\nu_7^2)^{2e/f}$	164.62	164.604 243 (22)
$(3\nu_7^3)^{3e/f}$	251.64	251.801 661 (31)
$(4\nu_7^4)^{4e/f}$	341.49	341.781 1(41)
$(5\nu_7^5)^{5e/f}$	433.97	434.276 41 (67)
$(6\nu_7^6)^{6e/f}$	528.92	
$(7\nu_7^7)^{7e/f}$	626.20	
$(2\nu_7^0)^{0e}$	166.10	166.118 254 (16)
$(3\nu_7^1)^{1e/f}$	254.11	254.034 183 (21)
$(4\nu_7^2)^{2e/f}$	344.58	344.199 9(10)
$(5\nu_7^3)^{3e/f}$	437.40	436.502 02 (40)
$(6\nu_7^4)^{4e/f}$	532.48	
$(7\nu_7^5)^{5e/f}$	629.71	
$(4\nu_7^0)^{0e}$	345.63	345.064 78 (65)
$(5\nu_7^1)^{1e/f}$	439.17	437.744 19 (38)
$(6\nu_7^2)^{2e/f}$	534.69	
$(7\nu_7^3)^{3e/f}$	632.17	
$(6\nu_7^0)^{0e}$	535.45	
$(7\nu_7^1)^{1e/f}$	633.43	

* Sämtliche Termwerte sind relativ zum Termwert des Schwingungsgrundzustands angegeben!

berechnete von -0.939 . Diese Werte liegen sehr viel näher an den -1 einer harmonischen Knickschwingung in einem regulär linearen Molekül als an den -0.657 der HCN-Knickschwingung in der Knallsäure HCNO, worauf später in Kapitel 12 noch zurückzukommen sein wird.

Zu den in Tabelle 9.10 aufgeführten Kernabständen r_m im Potentialminimum ist abschließend anzumerken, daß diese Abstände noch Beiträge der anderen Normalschwingungen in deren jeweiligen Grundzuständen enthalten und daher nur bedingt mit den Gleichgewichtsgeometrien anderer Moleküle verglichen werden können.

9.10 Literaturverzeichnis

- [1] G. MAIER UND J. H. TELES, **Isolierung und Photoisomerisierung von einfach substituierten Nitriloxiden**, *Angew. Chem.* **99**, 152–153 (1987).
- [2] J. H. TELES, **Matrixspektroskopische Untersuchungen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1988).
- [3] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Gas-Phase Generation and Spectroscopy of the Unstable NCCNO Molecule**, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1901–1902 (1995).
- [4] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Ground, Excited, and Ionic States of the**

- NCCNO Molecule: A HeI Photoelectron, Infrared, Ultraviolet, and *ab initio* Investigation**, *J. Phys. Chem.* **100**, 16856–16863 (1996).
- [5] B. GUO, T. PASINSZKI, N. P. C. WESTWOOD, K. ZHANG, AND P. F. BERNATH, **High Resolution Infrared Spectroscopy of Cyanogen N-Oxide, NCCNO**, *J. Chem. Phys.* **105**, 4457–4460 (1996).
- [6] T. BRUPBACHER, R. K. BOHN, W. JÄGER, M. C. L. GERRY, T. PASINSZKI, AND N. P. C. WESTWOOD, **Microwave Spectrum and Geometry of Cyanogen N-Oxide, NCCNO**, *J. Mol. Spectrosc.* **181**, 316–322 (1997).
- [7] C. O. PARKER, W. D. EMMONS, H. A. ROLEWICZ, AND K. S. MCCALLUM, **Chemistry of Dinitroacetonitrile I. Preparation and Properties of Dinitroacetonitrile and its Salts**, *Tetrahedron* **17**, 79–87 (1962).
- [8] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Unstable Chloronitrile Oxide, ClCNO, and its Stable Ring Dimer: Generation, Spectroscopy, and Structure**, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4939–4947 (1998).
- [9] F. STROH, M. WINNEWISSER, AND B. P. WINNEWISSER, **The High-Resolution Fourier Transform Infrared Spectrum of Isocyanogen, CNCN: Rovibrational Analysis of the ν_4 , ν_5 , and $\nu_4 + \nu_5$ Band Systems and the Fermi Dyad ν_3 and $2\nu_4$** , *J. Mol. Spectrosc.* **162**, 435–457 (1993).
- [10] K. M. T. YAMADA, F. W. BIRSS, AND M. R. ALIEV, **Effective Hamiltonian for Polyatomic Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 347–356 (1985).
- [11] M. NIEDENHOFF AND K. M. T. YAMADA, **Systematic Calculation of Vibration-Rotation Energy Levels of a Linear Molecule with Two Bending Modes**, *J. Mol. Spectrosc.* **157**, 182–197 (1993).
- [12] V. WAGENER, M. WINNEWISSER, AND M. BELLINI, **The Low-Lying Bending Vibration System ν_7 of OCCCS Observed at Doppler-Limited Resolution**, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 425–438 (1996).
- [13] V. WAGENER, **Spektroskopie an Heterokumulenen vom Bereich der Millimeterwellen bis zum fernen Infrarot**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1997).
- [14] M. WINNEWISSER, H. LICHAU, AND F. WOLF, **The Rotational Spectrum of OCCCS Revisited**, *Manuskript in Vorbereitung* (1999).
- [15] S. ROSS, **OCCCS, NCNCS, NCNCO, and NCNNN as Semirigid Benders**, *J. Mol. Spectrosc.* **132**, 48–79 (1988).
- [16] P. R. BUNKER, B. M. LANDSBERG, AND B. P. WINNEWISSER, **HCNO as a Semirigid Bender**, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 9–25 (1979).

Kapitel 10

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AM 3-THIOXOPROPADIEN-1-ON

Wie bereits eingangs dargelegt, war ein weiteres Ziel der vorliegenden Dissertation die erneute Aufnahme und Analyse des rotationsaufgelösten Vibrationsspektrums von 3-Thioxo-1,2-propadien-1-on OC_3S im Bereich der Knickschwingungen ν_6 und ν_5 im mittleren Infrarot um 500 cm^{-1} . Dieser Bereich war zwar bereits vor etwas mehr als zehn Jahren von HOLLAND mit einem FTIR-Spektrometer vom Typ Bomem DA3 am Herzberg Institute of Astrophysics des National Research Council of Canada in hoher Auflösung untersucht worden, jedoch erlaubte das damals aufgenommene Spektrum nur die Analyse der Fundamentalbande der Knickschwingung ν_5 um 545 cm^{-1} [1,2]. Die erneute Aufnahme des rotationsaufgelösten Vibrationsspektrums mit einem FTIR-Spektrometer vom Typ Bruker IFS 120 HR in Gießen geschah daher vor allem in der Hoffnung, durch günstigere Aufnahmebedingungen auch die Fundamentalbande der Knickschwingung ν_6 um 440 cm^{-1} analysieren zu können, der letzten Normalschwingung, für die bisher kein präziser Termwert bekannt war. Daneben sollte aber auch versucht werden, in beiden Bandensystemen heiße Banden zu analysieren, in denen die tiefliegende Knickschwingung ν_7 thermisch angeregt ist, und so einige vor allem aus moleküldynamischer Sicht interessante Kombinationszustände von Knickschwingungen zu charakterisieren, was allein durch die Analyse des reinen Rotationsspektrums im Rahmen der Diplomarbeit des Autors nur bedingt möglich war [3].

Im folgenden soll nun zunächst etwas detaillierter auf einige Ergebnisse älterer Arbeiten eingegangen werden, um den Hintergrund der hier vorgestellten Untersuchungen noch ein wenig genauer darzulegen. Danach soll kurz die Präparation des bisher gängigsten Pyrolysevorläufers für 3-Thioxo-1,2-propadien-1-on beschrieben und anschließend die Aufnahme des MIR-Spektrums besprochen werden. Abschließend folgen eine qualitative Interpretation und die quantitative Analyse des Spektrums.

Vorab ist noch anzumerken, daß die in diesem Kapitel verwendete Nomenklatur im wesentlichen aus den vorangegangenen Kapiteln übernommen werden soll. In Anlehnung an die älteren Arbeiten wird jedoch grundsätzlich wie bei einem linearen Molekül üblich anstelle von einem α -Typ-Rotationsübergang einfach von einem Rotationsübergang gesprochen werden.

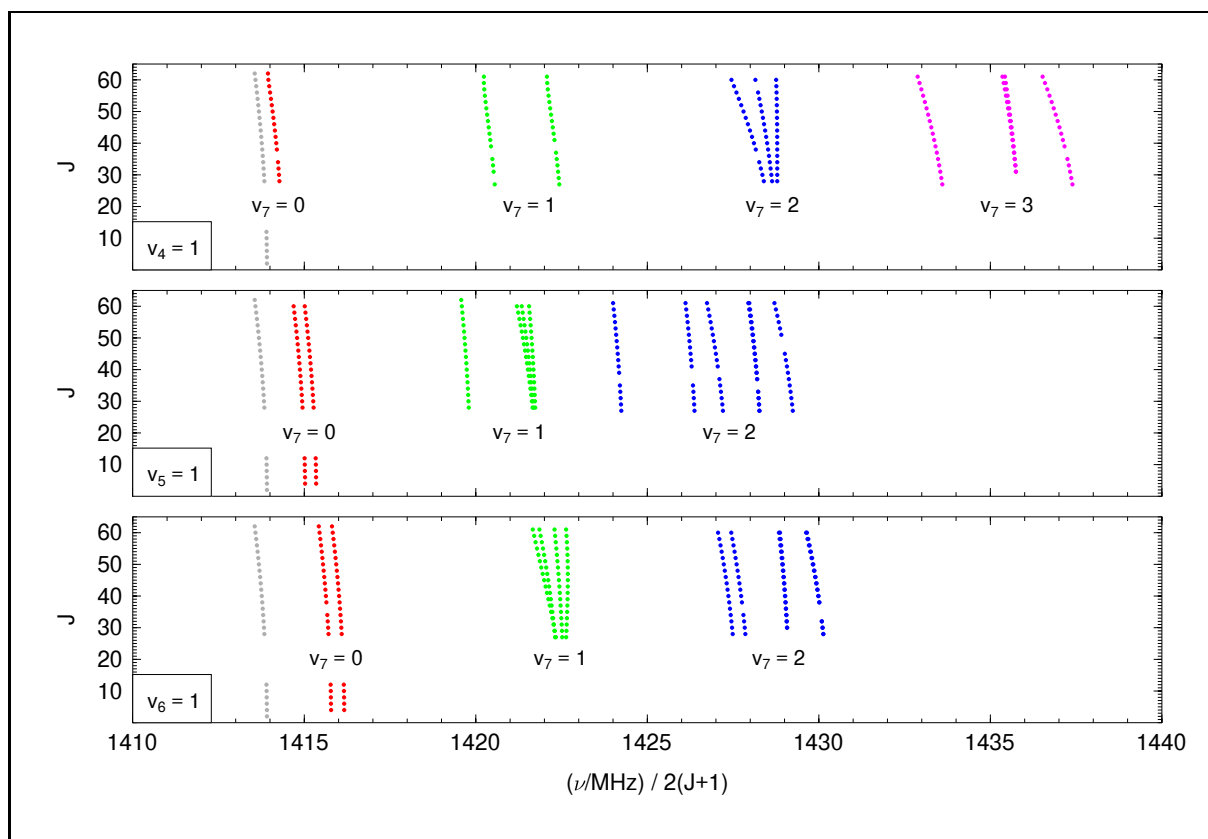


Abbildung 10.1 FORTRAT-Diagramm der Zustände $\nu_4 + n\nu_7$, $\nu_5 + n\nu_7$ und $\nu_6 + n\nu_7$ von OC_3S . Dargestellt ist jeweils nur jeder zweite Rotationsübergang einer Serie; die grau eingezeichnete Serie gehört zum Schwingungsgrundzustand des Moleküls. Erstellt aus den Angaben in [3].

10.1 Ausgangslage und bisherige Arbeiten

Wie bereits mehrfach angesprochen, wurde der erste Versuch zur Darstellung von 3-Thioxopropadien-1-on OC_3S durch M. WINNEWISSER und CHRISTIANSEN im Jahre 1975 vor allem in der Hoffnung unternommen, im OC_3S ein Molekül zu erhalten, das ähnlich ausgeprägt quasilineares Verhalten zeigt wie OC_3O , jedoch anders als dieses über ein permanentes Dipolmoment verfügt und so die Aufnahme eines reinen Rotationsspektrums erlaubt [4]. Als die Präparation durch die Umsetzung von gasförmigem, mit Wasserdampf angereichertem Kohlenstoffsuboxid OC_3O mit festem Phosphorpentasulfid P_4S_{10} schließlich erfolgreich war und ein erstes Mikrowellen-Spektrum aufgezeichnet werden konnte, zeigte sich anhand der Satellitenstruktur jedoch sehr schnell, daß die tiefliegende CCC-Knickschwingung von OC_3S ganz anders als die extrem anharmonische CCC-Knickschwingung von OC_3O einen ausgesprochen harmonischen Charakter hat. Aus der l -Typ-Verdopplungskonstante und aus den relativen Intensitäten der Vibrationssatelliten wurde die harmonische Wellenzahl dieser Knickschwingung ν_7 damals von M. WINNEWISSER und CHRISTIANSEN zu rund 80 cm^{-1} abgeschätzt [4], ein Wert, der immerhin niedrig genug war, um OC_3S trotz seiner vermeintlich regulär linearen Struktur auch für weitere Untersuchungen interessant zu machen.

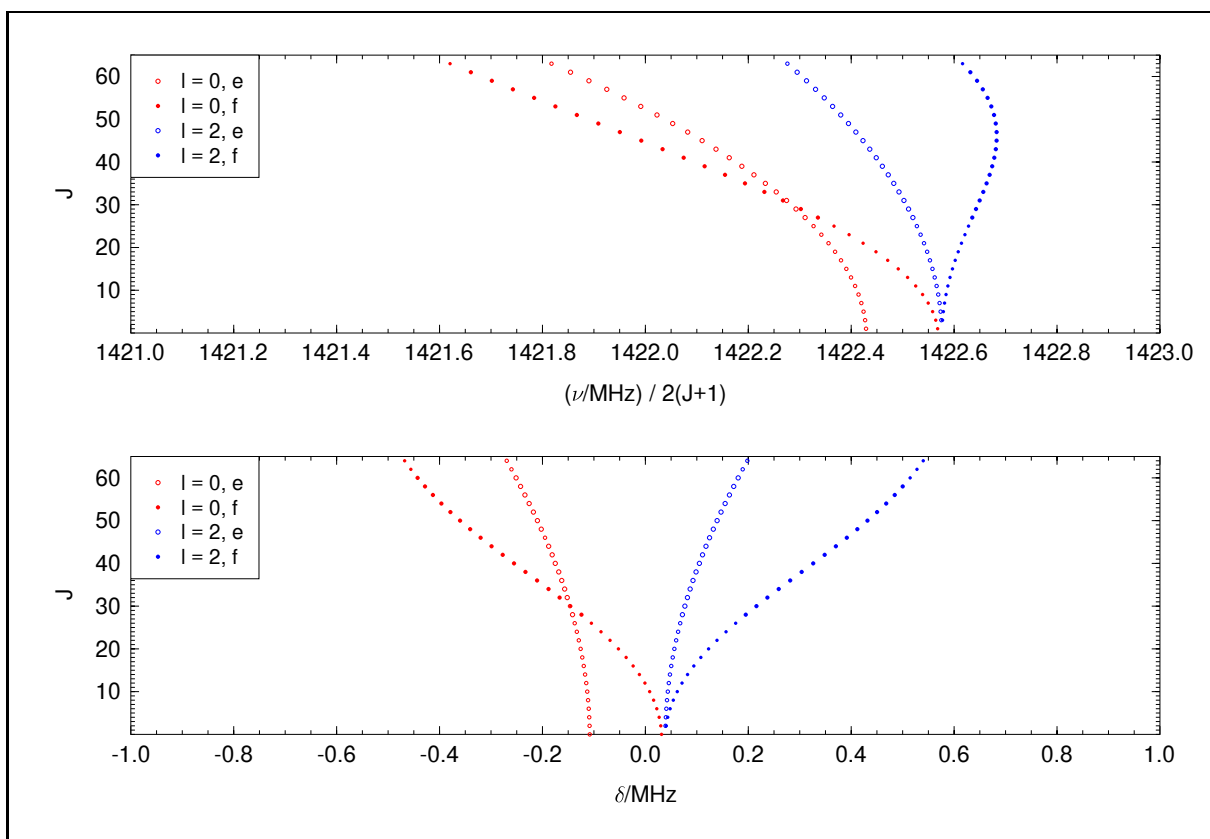


Abbildung 10.2 FORTRAT-Diagramm und δ -Plot des Zustands $\nu_6 + \nu_7$ von OC_3S (in Abbildung 10.1 grün gezeigt). Auch hier ist nur jeder zweite Rotationsübergang einer Serie dargestellt; die kleineren Kreise markieren aus den effektiven Konstanten berechnete Werte. Erstellt aus den Angaben in [3].

10.1.1 Das Rotationsspektrum von 3-Thioxopropadien-1-on

Sehr ausführlich wurde das Rotationsspektrum von OC_3S im Mikrowellen-Bereich zwischen 8 und 40 GHz in den Jahren 1976 bis 1979 von PEAU im Rahmen seiner Diplomarbeit untersucht [5–8]. Hierbei konnten Rotationsübergänge bis im siebten angeregten Zustand der tief liegenden Knickschwingung ν_7 sowie jeweils im ersten angeregten Zustand der beiden anderen Kickschwingungen ν_6 und ν_5 beobachtet und mit einem Vorläufer des in Kapitel 3 vorgestellten effektiven Hamilton-Operators für lineare Moleküle analysiert werden. Für die Knickschwingung ν_7 bestätigten insbesondere Vorzeichen und Betrag der erhaltenen effektiven Konstanten sowie deren regelmäßige Abhängigkeit von der Vibrationsquantenzahl v_7 eine weitgehend harmonische Potentialfunktion. In Einklang damit konnte aus relativen Intensitätsmessungen mit $E_{\text{vib}}/\text{cm}^{-1} = 84.50(63)(v_7 + 1) - 0.62(11)(v_7 + 1)^2$ eine nahezu lineare Beziehung für die Energiestufen dieser Knickschwingung abgeleitet werden. Im Anschluß daran wurden um 1985 von HOLLAND unter Anwendung der Frequenzvervielfachung einige Rotationsübergänge von OC_3S im Millimeterwellen-Bereich um 200 GHz, teilweise auch noch oberhalb von 300 GHz gemessen [9, 10].

Etwa zehn Jahre später wurde dann von WAGENER das Rotationsspektrum von OC_3S mit dem von ihm aufgebauten Millimeterwellen-Spektrometer zwischen 78 und 118 GHz aufgezeichnet, jedoch im Zusammenhang mit einer im nächsten Abschnitt näher zu besprechenden Untersuchung nur in Hinblick auf die Vibrationssatelliten bis zum vierten angeregten Zustand der tief liegenden Knickschwingung ν_7 näher analysiert [11, 12]. Schließlich wurde 1996 im Rahmen

der Diplomarbeit des Autors mit dem AM-MSP 3 das Rotationsspektrum von OC₃S im daran anschließenden Bereich zwischen 118 und 179 GHz aufgezeichnet und zusammen mit den noch nicht ausgewerteten Daten von WAGENER analysiert [13,3]. Hierbei konnten Rotationsübergänge bis im zehnten, teilweise sogar bis im vierzehnten angeregten Zustand der Knickschwingung ν_7 identifiziert werden, darüber hinaus aber auch Rotationsübergänge in den Knickschwingungs-Kombinationszuständen $\nu_6 + \nu_7$, $\nu_6 + 2\nu_7$, $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$ sowie im ersten angeregten Zustand der niedrigstliegenden Streckschwingung ν_4 und in den zugehörigen Kombinationszuständen $\nu_4 + \nu_7$, $\nu_4 + 2\nu_7$ und $\nu_4 + 3\nu_7$. Auf diese Zustände soll im folgenden noch etwas näher eingegangen werden.

Ein FORTRAT-Diagramm des ν_4 -, des ν_5 - und des ν_6 -Systems von OC₃S ist in Abbildung 10.1 dargestellt. Die Zuordnung der Serien der Zustände $\nu_4 + n\nu_7$ zu den jeweiligen Subzuständen konnte aufgrund der Analogie zu den Zuständen $n\nu_7$ vergleichsweise einfach getroffen werden. Bei näherem Hinsehen und insbesondere beim Anpassen von spektroskopischen Konstanten zeigte sich jedoch, daß vor allem die Serien der Zustände ν_4 und $\nu_4 + \nu_7$ erheblich gestört sind. Eine entsprechende Störung wurde auch für eine Serie des Zustands $\nu_6 + 2\nu_7$ gefunden, so daß mit

Tabelle 10.1 Spektroskopische Konstanten für die Zustände $\nu_6 + n\nu_7$ und $\nu_5 + n\nu_7$ von OC₃S nach Gleichung (1.11). Sämtliche Werte entnommen aus [3].

	B_{ps}/MHz	D_{ps}/Hz	H_{ps}/mHz	$L_{ps}/\mu\text{Hz}$	M_{ps}/fHz	σ/kHz
$(\nu_6^1)^{1e}$	1 415.782 587 (60)	45.513 (26)	0.034 7 (35)			4.465
$(\nu_6^1)^{1f}$	1 416.167 225 (85)	45.506 (37)	0.021 4 (49)			6.392
$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{0e}$	1 422.429 70 (16)	76.317 (72)	0.258 1 (97)			10.957
$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{0f}$	1 422.576 10 (74)	161.48 (76)	6.33 (36)	0.594 (80)	-0.081 9 (68)	8.308
$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{2e}$	1 422.576 150 (91)	35.769 (40)	-0.140 8 (55)			6.466
$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{2f}$	1 422.570 07 (53)	-48.99 (54)	-5.79 (26)	-0.688 (57)	0.089 6 (48)	5.929
$(\nu_6^1 + 2\nu_7^0)^{1e}$	1 427.624 8 (26)	84.4 (19)	3.72 (57)	-0.421 (59)		73.858
$(\nu_6 + 2\nu_7)^\beta$	1 427.983 64 (13)	75.663 (60)	0.625 9 (81)			9.361
$(\nu_6 + 2\nu_7)^\gamma$	1 429.152 86 (38)	40.90 (17)	-0.279 (23)			25.777
$(\nu_6 + 2\nu_7)^\delta$	1 429.148 66, (35)	39.10 (15)	0.233 (21)			23.442
$(\nu_6 + 2\nu_7)^\epsilon$	1 430.281 84 (88)	91.76 (64)	1.42 (19)	-0.146 (20)		24.950
$(\nu_6 + 2\nu_7)^\zeta$	1 430.267 72 (17)	82.531 (31)				29.160
$(\nu_5^1)^{1e}$	1 415.025 04 (31)	45.57 (14)	0.092 (19)			22.286
$(\nu_5^1)^{1f}$	1 415.344 6 (10)	42.21 (74)	-1.03 (22)	0.126 (23)		27.742
$(\nu_5 + \nu_7)^\alpha$	1 419.853 73 (11)	34.980 (46)	-0.020 2 (61)			7.996
$(\nu_5 + \nu_7)^\beta$	1 421.791 93 (33)	82.25 (25)	0.326 (73)	0.019 7 (75)		9.156
$(\nu_5 + \nu_7)^\gamma$	1 421.780 90 (31)	59.30 (23)	-0.128 (69)	0.019 3 (72)		8.904
$(\nu_5 + \nu_7)^\delta$	1 421.780 353 (79)	28.375 (35)	-0.374 7 (48)			5.641
$(\nu_5 + 2\nu_7)^\alpha$	1 424.302 77 (11)	39.092 (49)	-0.010 7 (67)			7.898
$(\nu_5 + 2\nu_7)^\beta$	1 426.442 02 (13)	42.643 (56)	-0.025 3 (76)			8.890
$(\nu_5 + 2\nu_7)^\gamma$	1 427.326 97 (19)	79.009 (83)	0.451 (11)			12.735
$(\nu_5 + 2\nu_7)^\delta$	1 428.349 45 (36)	51.60 (16)	-0.199 (22)			25.611
$(\nu_5 + 2\nu_7)^\epsilon$	1 428.345 35 (34)	49.98 (15)	0.251 (20)			23.932
$(\nu_5 + 2\nu_7)^\zeta$	1 429.376 18 (13)	86.419 (56)	-0.145 1 (77)			8.648

hoher Wahrscheinlichkeit davon ausgegangen werden kann, daß alle Subzustände der Zustände $\nu_4 + n\nu_7$ in zufälliger Coriolis-Resonanz mit geeigneten Subzuständen der Zustände $\nu_6 + (n+2)\nu_7$ stehen [3]. Diese Annahme deckt sich auch mit dem im nächsten Abschnitt vorgestellten Vibrationstermschema. Die genannte Resonanz ermöglichte es somit, zumindest für die gestörte Serie des Zustands $\nu_6 + 2\nu_7$ den Betrag der Quantenzahl k sowie die Parität zuzuordnen; die Serie gehört demnach zu dem Subzustand $(\nu_6^1 + 2\nu_7^0)^{1e}$. Für die anderen Serien dieses Zustands konnte die Zuordnung zu den jeweiligen Subzuständen aber noch nicht getroffen werden, und Entspre-

chendes galt auch für die Serien der Zustände $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$. In Tabelle 10.1 sind daher zur Indizierung griechische Kleinbuchstaben verwendet.

Demhingegen konnte parallel zur Anpassung von Konstanten nach dem in Kapitel 3 beschriebenen effektiven Hamilton-Operator für lineare Moleküle eine plausible Zuordnung der Serien des Zustands $\nu_6 + \nu_7$ erhalten werden, die in Abbildung 10.2 illustriert ist. Neben einem FORTRAT-Diagramm ist in dieser Abbildung auch ein δ -Plot dargestellt, in dem die Abweichungen der einzelnen reduzierten Übergangsfrequenzen von der mittleren reduzierten Übergangsfrequenz erfaßt sind. Der Vorteil eines solchen δ -Plots besteht vor allem darin, daß sich sehr deutlich die notwendigen Resonanzen erkennen lassen. In Tabelle 10.2 sind die schließlich für den Zustand $\nu_6 + \nu_7$ erhaltenen Konstanten denjenigen für die Zustände ν_6 und ν_7 gegenübergestellt.

Tabelle 10.2 Effektive Konstanten für die Zustände ν_6 , ν_7 und $\nu_6 + \nu_7$ von OC_3S . Sämtliche Werte entnommen aus [3].

	ν_6	ν_7	$\nu_6 + \nu_7$
x_{l67} / cm^{-1}			0.608 (12)
B_v / MHz	1 415.974 875 (48)	1 420.553 701 (55)	1 422.537 561 (55)
d_{l67} / kHz			0.038 365 (56)
D_v / Hz	45.521 (16)	55.709 (17)	55.914 (25)
H_v / μHz	28.1 (16)	57.6 (13)	56.5 (34)
q_6 / MHz	0.384 837 (53)		0.387 (13)
q_{6J} / Hz	-0.091 7 (87)		-0.09 *
q_7 / MHz		1.750 238 (46)	1.743 (13)
q_{7J} / Hz		-4.841 3 (68)	-4.84 *
r_{67} / cm^{-1}			-0.867 (24)
r_{67J} / MHz			-0.069 781 (41)
r_{67JJ} / Hz			-0.226 4 (78)

* Während der Anpassung festgehalten.

Wesentlich ist in diesem Zusammenhang vor allem, daß sich die l -Typ-Verdopplungskonstanten q_6 und q_7 im Zustand $\nu_6 + \nu_7$ nur geringfügig von denjenigen in den Zuständen ν_6 und ν_7 unterscheiden, worauf später noch zurückzukommen sein wird.

10.1.2 Das Vibrationsspektrum von 3-Thioxopropadien-1-on

Erste, niedrigaufgelöste Vibrationsspektren von festem und gasförmigem OC_3S wurden bereits 1978 von NICOLAISEN und CHRISTIANSEN aufgenommen und hinsichtlich des Kraftfeldes analysiert [14]. Hierbei konnten sämtliche Normalschwingungen mit Ausnahme der tiefliegenden CCC-Knickschwingung ν_7 identifiziert werden, für die aus der Differenzbande $\nu_2 - \nu_7$ ein Termwert von 77 cm^{-1} abgeschätzt wurde.

Die Aufnahme hochaufgelöster Vibrationsspektren war hingegen erst möglich, nachdem von BOCK, DAMMEL und JACULI 1986 eine alternative, weitaus effizientere Synthesemethode für OC_3S über die Gasphasenpyrolyse von Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]-1(8),3(6)-dien ausgearbeitet worden war [15]. Die ersten Untersuchungen wurden wie oben bereits angedeutet von HOLLAND am Herzberg Institute of Astrophysics des National Research Council of Canada mit einem Bomem DA3 im Wellenzahlenbereich von 50 bis 660 cm^{-1} bei einer apodisierten Auflösung von $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ durchgeführt [1,2]. Hierbei konnten jedoch nur die Fundamentalbanden der niedrigstliegenden Streckschwingung ν_4 um 595 cm^{-1} und der höchstliegenden Knick-

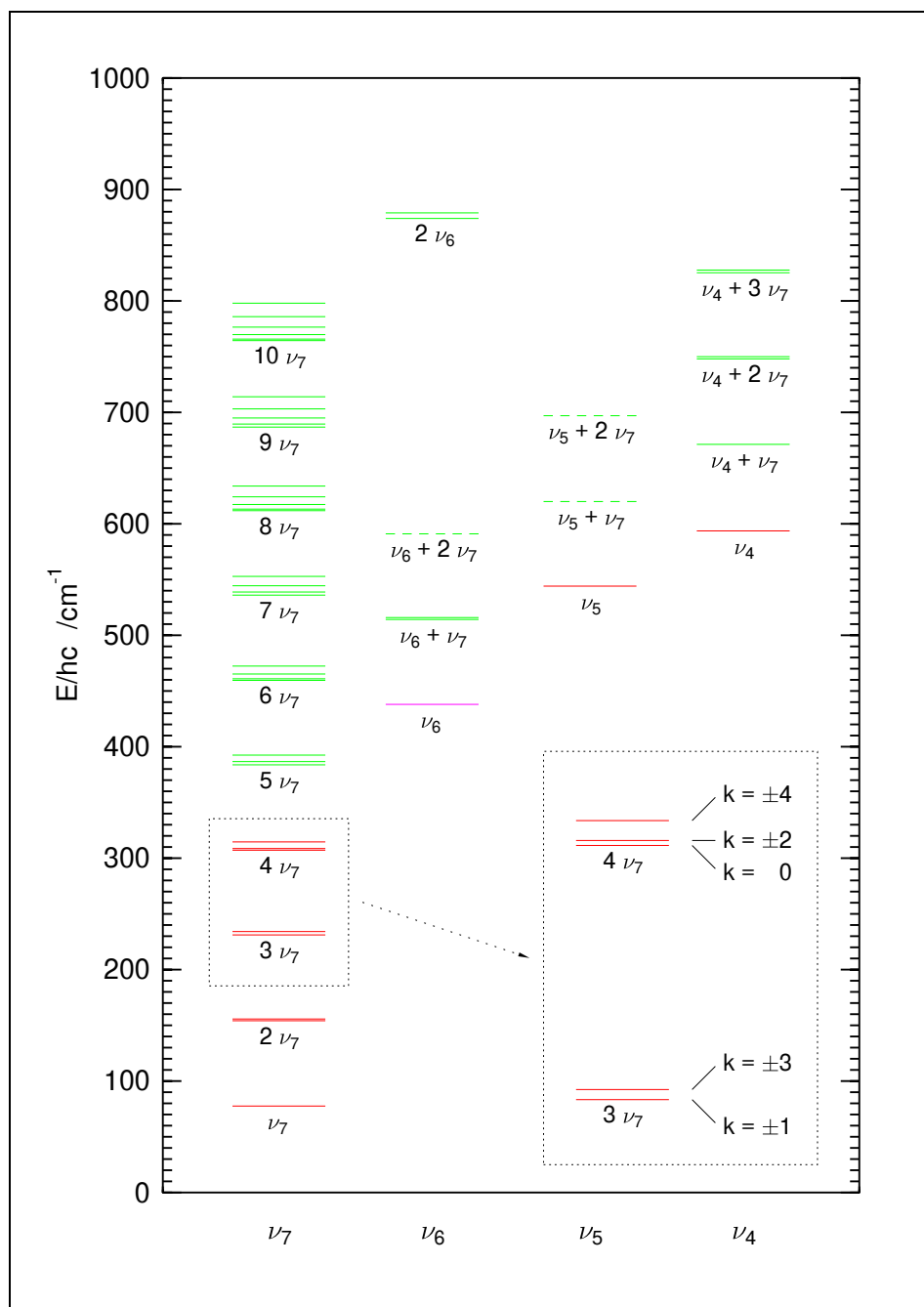


Abbildung 10.3 Vibrationstermschema von OC_3S unterhalb von 1000 cm^{-1} . Ist ein Zustand nur über reine Rotationsspektren charakterisiert, so sind die Termwerte der einzelnen Subzustände in grün eingetragen. Demhingegen sind die Termwerte sämtlicher Subzustände in rot eingetragen, wenn ein Zustand zusätzlich auch über rotationsaufgelöste Vibrationsspektren charakterisiert ist. Für den in magenta eingezeichneten Zustand ν_6 stehen neben Informationen aus dem reinen Rotationsspektrum nur Informationen aus dem niedrigaufgelösten Vibrationsspektrum zur Verfügung, und für die gestrichelt eingezeichneten Zustände konnten die einzelnen Serien bis dahin noch nicht zu den jeweiligen Subzuständen zugeordnet und auch keine effektiven Konstanten bestimmt werden.

schwingung ν_5 um 545 cm^{-1} analysiert werden, wohingegen bereits die Fundamentalbanden der Knickschwingungen ν_6 um 440 cm^{-1} und ν_7 um 80 cm^{-1} zu schwach für eine Analyse der Rotationsstruktur waren. Anschließend wurde dann mit dem Bruker IFS 120 HR in Gießen auch das Infrarot-Spektrum zwischen 700 und 2460 cm^{-1} in hoher Auflösung aufgenommen [16,2], wobei neben den Fundamentalbanden der Streckschwingung ν_1 um 2260 cm^{-1} , der Streckschwingung

ν_7 um 1960 cm^{-1} und der Streckschwingung ν_3 um 1280 cm^{-1} auch die Kombinationsbande $\nu_2 + \nu_7$, die heiße Bande $\nu_2 + \nu_7 - \nu_7$ und die Differenzbande $\nu_2 - \nu_7$ analysiert werden konnten. Ein Vergleich der Kombinationsbande mit der Fundamentalbande wie auch ein Vergleich der heißen Bande und der Differenzbande resultierte in einem Termwert von $77.630\,94\,(20)\text{ cm}^{-1}$ für den ersten angeregten Zustand der tiefliegenden Knickschwingung ν_7 . In Tabelle 10.3 sind die Termwerte der jeweils ersten angeregten Zustände aller Normalschwingungen zusammengefaßt.

Tabelle 10.3 Bandenursprünge der Fundamentalbanden von OC_3S . Entnommen aus [1] und [16].

Index	Symmetrie	Bandenursprung
ν_1	Σ^+	$2\,257.529\,15\,(20)\text{ cm}^{-1}$
ν_2	Σ^+	$1\,961.966\,97\,(20)\text{ cm}^{-1}$
ν_3	Σ^+	$1\,279.315\,16\,(20)\text{ cm}^{-1}$
ν_4	Σ^+	$593.640\,43\,(27)\text{ cm}^{-1}$
ν_5	Π	$544.101\,24\,(21)\text{ cm}^{-1}$
ν_6	Π	$(438)\text{ cm}^{-1}$
ν_7	Π	$77.630\,94\,(20)\text{ cm}^{-1} *$

* Berechnet. Siehe Text.

Schließlich konnte 1995 von WAGENER mit dem TuFIR-Spektrometer am European Laboratory for Nonlinear Spectroscopy in Florenz auch das Bandensystem der tiefliegenden Knickschwingung ν_7 in hoher Auflösung aufgenommen werden [11, 12]. Neben der Fundamentalbande konnten insbesondere auch die heißen Banden bis $4\nu_7 - 3\nu_7$ identifiziert und zusammen mit den oben angesprochenen Rotationsübergängen im Millimeterwellen-Bereich zwischen 78 und 118 GHz sowie allen Rotationsübergängen aus älteren Arbeiten analysiert werden. Für den ersten angeregten Zustand erbrachte die Analyse einen Termwert von $2\,327\,314.753\,(76)\text{ MHz}$ entsprechend $77.630\,864\,0\,(25)\text{ cm}^{-1}$. Als zusätzlich auch eine größere Anzahl von Rotationsübergängen im Frequenzbereich zwischen 118 und 179 GHz zur Verfügung stand, wurde eine erneute Anpassung effektiver Konstanten vorgenommen, wobei sich die Termwerte jedoch nur noch unwesentlich änderten [13, 3]. Eine Zusammenfassung aller Informationen über Vibrationszustände des OC_3S unterhalb von $1\,000\text{ cm}^{-1}$ kann Abbildung 10.3 entnommen werden.

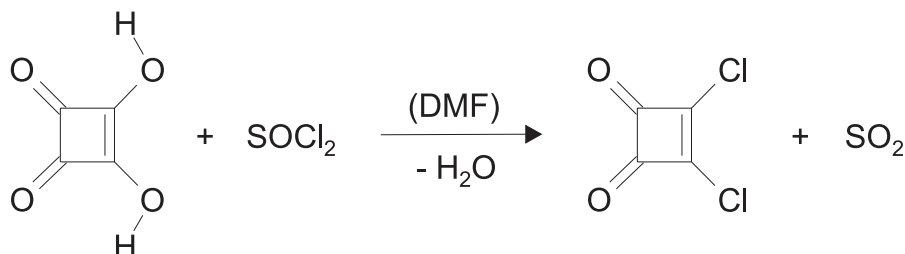
10.2 Präparation des Pyrolysevorläufers

Wenngleich das hier diskutierte hochaufgelöste Infrarot-Spektrum von 3-Thioxopropadien-1-on OC_3S im Bereich der Knickschwingungen ν_5 und ν_6 noch mit einer älteren Probe aufgezeichnet wurde [3], so wurde doch eine kleinere Menge des von BOCK *et al.* [15] eingeführten Pyrolysevorläufers 4,5,9,10-Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien synthetisiert, welche dann später im Zusammenhang mit den im nächsten Kapitel vorgestellten Untersuchungen auch Verwendung fand. Daher soll in diesem Abschnitt nochmals kurz der Syntheseweg beschrieben werden.

10.2.1 Darstellung von 1,2-Dichlorcyclobuten-3,4-dion

Nach der Vorschrift von DE SELMS, FOX und RIORDAN [17] wurden 10.4 g (90 mmol) 1,2-Dihydroxycyclobuten-3,4-dion (Quadratsäure) in einen Rundkolben eingewogen und im Argon-

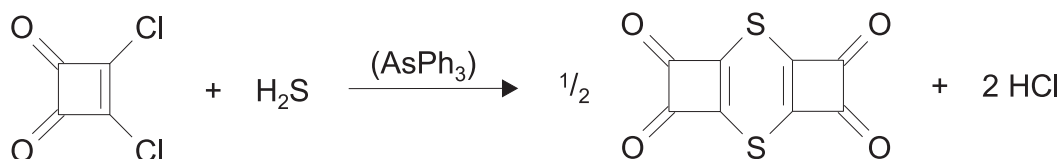
Gegenstrom 100 ml absolutes Benzol, 19.7 ml (270 mmol) Thionylchlorid sowie als Katalysator 1 ml absolutes N,N-Dimethylformamid (DMF) zugesetzt. Die Suspension wurde unter Rühren langsam zum Rückfluß erhitzt, wobei oberhalb von 70 °C eine merkliche Gasentwicklung von Schwefeldioxid einsetzte, die nach etwa 1 h beendet war:



Daraufhin wurde der Ansatz erkalten gelassen und das Benzol im Rotationsverdampfer bei einem reduzierten Druck von rund 200 mbar und einer Badtemperatur von etwa 50 °C weitestgehend abdestilliert. Der intensiv rotbraune Rückstand wurde in 260 ml niedrigsiedendem Petrolether aufgenommen, 40 ml Dichlormethan zugesetzt und die Lösung zweimal mit jeweils 100 ml Eiswasser gewaschen. Die so erhaltene orangefarbene, in dünner Schicht gelbgrüne Lösung wurde über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet. Danach wurde das Lösungsmittel wieder im Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von etwa 55 °C abdestilliert und das zurückbleibende rotbraune Öl erneut in 200 ml absolutem Benzol gelöst.

10.2.2 Darst. von Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien

Die auf diesem Wege dargestellte Lösung von 1,2-Dichlorcyclobuten-3,4-dion in Benzol wurde im wesentlichen nach einer Vorschrift von SCHMIDT, AIMENE und HOCH [18] im Argon-Gegenstrom in einen Dreihalskolben eingefüllt, im Ethanolbad auf rund 5 °C abgekühlt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Im kräftigen Schwefelwasserstoff-Strom wurde nun unter Rühren innerhalb von 20 min eine Lösung von 20.0 g Triphenylarsin in 100 ml absolutem Benzol zugetropft und anschließend der Schwefelwasserstoff-Strom auf rund 25 Bläschen pro Minute reduziert, wobei sich langsam ein orangefarbener Niederschlag bildete:



Nach 1 h wurde der Schwefelwasserstoff-Strom abermals reduziert auf rund 8 Bläschen pro Minute, nach weiteren 2 h schließlich ganz abgestellt. Danach wurde der Ansatz auf 0 °C abgekühlt und der ausgefallene orangefarbene Feststoff abgesaugt.

Der aus insgesamt zwei Präparationen nach obigem Muster erhaltene Feststoff wurde etwa 1 h bei Raumtemperatur mit 100 ml absolutem Benzol gerührt, die Suspension danach auf 5 °C abgekühlt und der Feststoff erneut abgesaugt. Die Substanz wurde einige Tage im Exsikkator über festem Paraffin getrocknet und noch anhaftende Reste Benzol schließlich im Hochvakuum entfernt. In 45.8 %iger Ausbeute wurden hierbei schließlich 9.24 g (41.2 mmol) Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien erhalten.

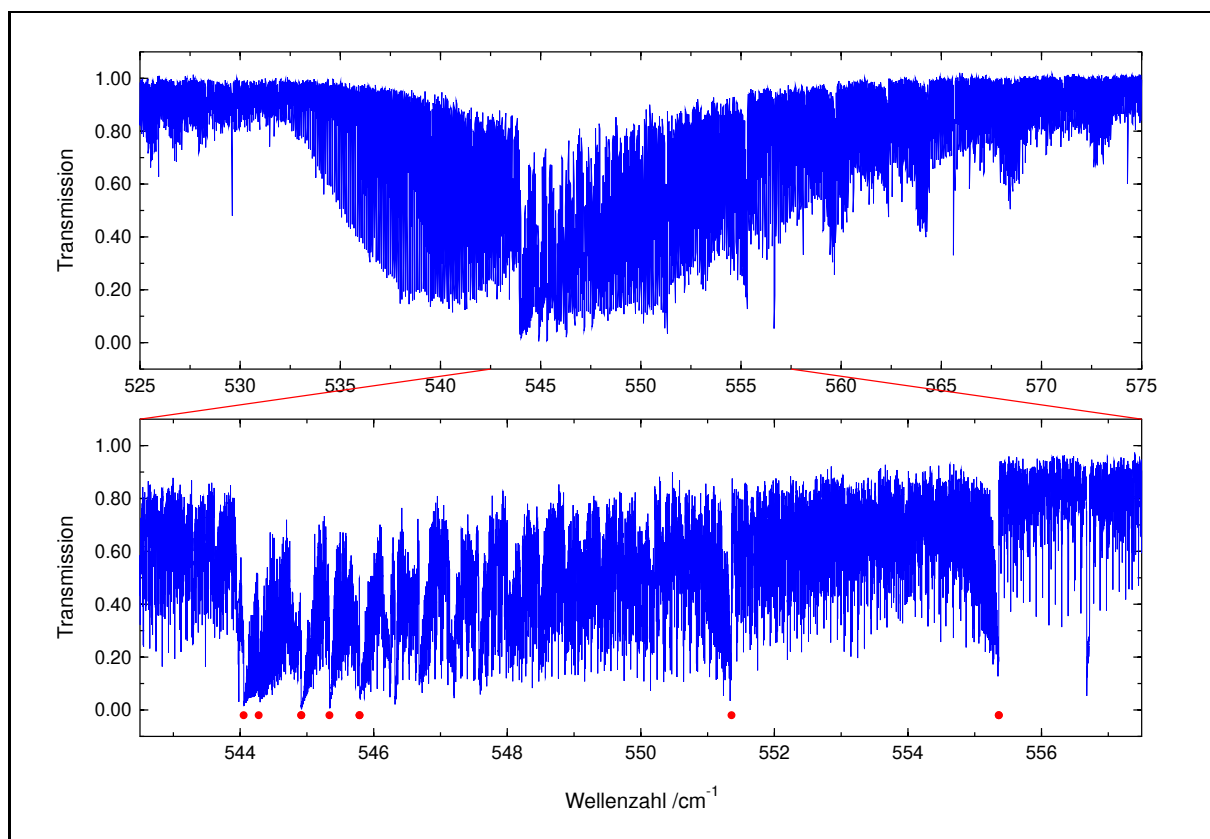


Abbildung 10.4 Bandensystem der Knickschwingung ν_5 von OC_3S . Die roten Punkte markieren die später zugeordneten Q -Zweige.

10.3 Aufnahme des MIR-Spektrums zwischen 400 und 700 cm^{-1}

Indem die erneute Aufnahme des rotationsaufgelösten Vibrationsspektrums von 3-Thioxopropadien-1-on OC_3S im mittleren Infrarot neben der Identifizierung der Fundamentalbande der Knickschwingung ν_6 um 440 cm^{-1} vor allem die Charakterisierung einiger durch thermische Anregung der tiefliegenden Knickschwingung ν_7 hervorgerufenen heißen Banden der Knickschwingung ν_5 um 545 cm^{-1} zum Ziel hatte, wurden die instrumentellen Parameter auf den Wellenzahlenbereich von etwa 400 bis 700 cm^{-1} optimiert. Da die hierzu getroffene Auswahl von Komponenten und Einstellungen bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung des verwendeten FTIR-Spektrometers in Kapitel 5 diskutiert worden ist, bleibt in diesem Abschnitt wiederum nur der „chemische“ Anteil des Experiments zu betrachten.

10.3.1 Konzeption des Experiments

Da das Heterokumulen OC_3S im Vergleich zu den bisher behandelten (Pseudo-)Halogenfulminaten deutlich stabiler ist, wurde diesmal eine statische Messung vorgenommen. Auch hierzu wurde die bereits hinlänglich bekannte, kühlbare Absorptionszelle aus Glas mit einer Länge von 3 m verwendet. Wegen der erwarteten hohen Liniendichte wurde hier bei einer Temperatur von etwa $-50\text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Hierdurch verloren zwar insbesondere die höheren heißen Banden an Intensität, jedoch war nur so zu gewährleisten, daß das Spektrum überhaupt hinreichend aufgelöst und damit analysierbar war. Außerdem wurde durch die Kühlung die Zerfallsgeschwindigkeit der Probe deutlich reduziert.

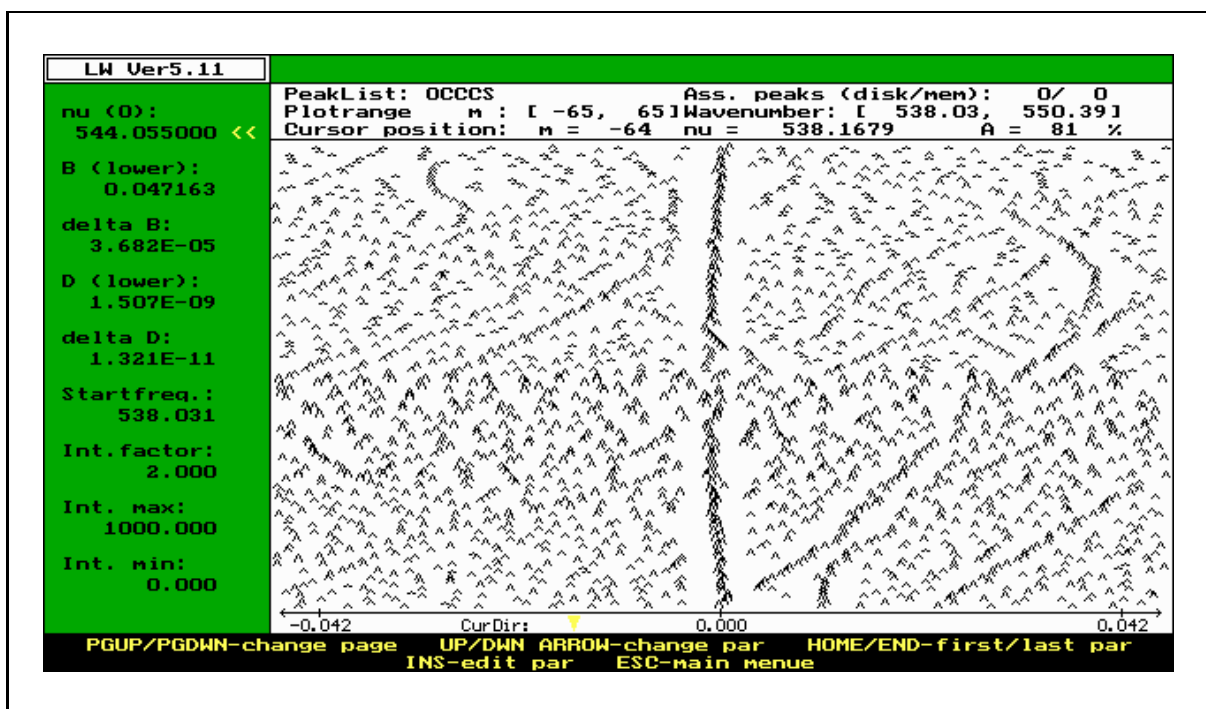


Abbildung 10.5 LOOMIS-WOOD-Plot der ν_5 -Fundamentalbande von OC_3S . Sämtliche Übergänge des P -Zweigs und des R -Zweigs stehen etwa in der Mitte des Bildschirms nahezu senkrecht untereinander.

10.3.2 Durchführung der Messungen

Zur Aufnahme des Spektrums wurde die gekühlte Absorptionszelle mit etwa 0.60 mbar OC_3S befüllt, wozu die bei der Temperatur flüssigen Stickstoff aufbewahrte Probe kurzzeitig auf -35°C erwärmt wurde. Während einer Meßzeit von nahezu vier Stunden wurden nun insgesamt 60 Einzelmessungen gemittelt, wobei der Druck in der Absorptionszelle um etwa die Hälfte anstieg.

10.4 Qualitative Interpretation des Spektrums

Da wie bereits angedeutet wider Erwarten keinerlei verwertbare Signale im Bereich der Knickschwingung ν_6 um 440 cm^{-1} erhalten werden konnten, konzentrierte sich die Auswertung auf das Bandensystem der Knickschwingung ν_5 um 545 cm^{-1} , das graphisch in Abbildung 10.4 gezeigt ist. Auffällig sind vor allem die zahlreichen intensiven Q -Zweige, die sich angefangen mit dem Q -Zweig der Fundamentalbande bei 544 cm^{-1} bis weit in den R -Zweig der Fundamentalbande hinein ausbreiten. Diese doch merklich irreguläre Struktur des Bandensystems, der heißen Banden $\nu_5 + n\nu_7 - n\nu_7$ weist bereits darauf hin, daß sich die Kombinationszustände $\nu_5 + n\nu_7$ nicht ganz so verhalten, wie man für ungestörte Kombinationszustände in einem regulär linearen Molekül erwarten würde. Hierauf wird im nächsten Abschnitt noch näher eingegangen werden.

Mit dem bereits mehrfach erwähnten LOOMIS-WOOD-Programm LW51 von STROH [19] wurden nun wieder zunächst sämtliche P -Zweig- und R -Zweig-Übergänge der Fundamentalbande zugeordnet. Hierzu wurden die in Tabelle 10.4 und 10.1 aufgeführten, der Diplomarbeit des Autors entnommenen spektroskopischen Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten des

Tabelle 10.4 Spektroskopische Konstanten für den Schwingungsgrundzustand und die Zustände ν_7 und $2\nu_7$ von OC_3S nach Gleichung (1.11). Sämtliche Werte entnommen aus [3].

	B_{ps}/MHz	D_{ps}/Hz	H_{ps}/mHz	$L_{\text{ps}}/\mu\text{Hz}$	M_{ps}/fHz	σ/kHz
Grund	1 413.921 168 (57)	45.174 (25)	0.023 5 (33)			4.304
$(\nu_7^1)^{1e}$	1 419.678 198 (69)	53.110 (30)	0.040 9 (40)			5.197
$(\nu_7^1)^{1f}$	1 421.429 270 (57)	58.255 (26)	0.068 7 (35)			4.088
$(2\nu_7^0)^{0e}$	1 427.146 04 (16)	142.68 (12)	0.860 (35)	0.084 0 (37)		4.611
$(2\nu_7^2)^{2e}$	1 427.169 36 (23)	-10.71 (17)	-0.705 (50)	0.081 5 (53)		6.560
$(2\nu_7^2)^{2f}$	1 427.170 202 (71)	66.056 (32)	0.086 7 (43)			5.054

Schwingungsgrundzustands und des Subzustands $(\nu_5^1)^{1e}$ vorgegeben. Das Zentrum der Subbande wurde aus dem Anfang des Q -Zweigs zu 544.055 cm^{-1} abgeschätzt, womit sich schließlich die in Abbildung 10.5 gezeigte Bildschirmgraphik ergab: Die gesuchten Übergänge stehen wieder mit korrekt zugeordneten Rotationsquantenzahlen nahezu senkrecht untereinander und konnten so problemlos identifiziert werden. Im P -Zweig ließen sich Übergänge bis $J'' = 151$ zuordnen, im R -Zweig bis $J'' = 153$, was immerhin bereits einen kleinen Fortschritt gegenüber den Ergebnissen von HOLLAND [1, 2] mit $J'' = 134$ im P -Zweig und $J'' = 79$ im R -Zweig darstellt.

Ein sehr viel entscheidenderer Fortschritt konnte jedoch durch die Zuordnung sämtlicher Subbanden der heißen Banden $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$ erzielt werden. Die Vorgehensweise war hierbei ganz ähnlich wie oben beschrieben: Um etwa die Subbande $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0f} - (\nu_7^1)^{1f}$ zuzuordnen, wurde als Rotationskonstante des unteren Subzustands die spektroskopische Rotationskonstante des Subzustands $(\nu_7^1)^{1f}$ vorgegeben, als Rotationskonstante des oberen Subzustandes nacheinander die spektroskopischen Rotationskonstanten der Subzustände $(\nu_5 + \nu_7)^\alpha$ und $(\nu_5 + \nu_7)^\beta$, von denen einer mit dem Subzustand $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0f}$ identisch sein muß, der andere hingegen mit dem Subzustand $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0e}$. Indem ferner das Zentrum der Subbande $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0f} - (\nu_7^1)^{1f}$ mit dem Anfang des Q -Zweigs $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{1f} - (\nu_7^1)^{1e}$ zusammenfallen muß, wurden für beide Kombinationen nacheinander die Anfänge der intensivsten Q -Zweige als potentielle Zentren der Subbande zugrundegelegt, bis einmal eine passende Zuordnung gefunden wurde, bis also wieder eine Bildschirmgraphik mit nahezu senkrecht untereinanderstehenden Übergängen erhalten wurde. Mit der spektroskopischen Rotationskonstante des Subzustands $(\nu_5 + \nu_7)^\beta$ und dem Anfang des Q -Zweigs unterhalb von 544.28 cm^{-1} konnte schließlich eine solchermaßen plausible Zuordnung erhalten werden. Damit war der Subzustand $(\nu_5 + \nu_7)^\beta$ als Subzustand $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0f}$ identifiziert,

Tabelle 10.5 Identifikation der einzelnen Subzustände der Zustände $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$ von OC_3S .

alte Bezeichnung	neue Zuordnung	$B_{\text{ps}}/\text{MHz}^*$	$D_{\text{ps}}/\text{Hz}^*$
$(\nu_5 + \nu_7)^\alpha$	$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0e}$	1 419.853 73 (11)	34.980 (46)
$(\nu_5 + \nu_7)^\beta$	$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0f}$	1 421.791 93 (33)	82.25 (25)
$(\nu_5 + \nu_7)^\gamma$	$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{2e}$	1 421.780 90 (31)	59.30 (23)
$(\nu_5 + \nu_7)^\delta$	$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{2f}$	1 421.780 353 (79)	28.375 (35)
$(\nu_5 + 2\nu_7)^\alpha$	$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{1e}$	1 424.302 77 (11)	39.092 (49)
$(\nu_5 + 2\nu_7)^\beta$	$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{1f}$	1 426.442 02 (13)	42.643 (56)
$(\nu_5 + 2\nu_7)^\gamma$	$(\nu_5^1 + 2\nu_7^0)^{1f}$	1 427.326 97 (19)	79.009 (83)
$(\nu_5 + 2\nu_7)^\delta$	$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{3f}$	1 428.349 45 (36)	51.60 (16)
$(\nu_5 + 2\nu_7)^\epsilon$	$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{3e}$	1 428.345 35 (34)	49.98 (15)
$(\nu_5 + 2\nu_7)^\zeta$	$(\nu_5^1 + 2\nu_7^0)^{1e}$	1 429.376 18 (13)	86.419 (56)

* Übernommen aus Tabelle 10.9.

und gleichzeitig war der Q -Zweig $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0e} - (\nu_7^1)^{1f}$ zugeordnet. Entsprechend wurde auch für

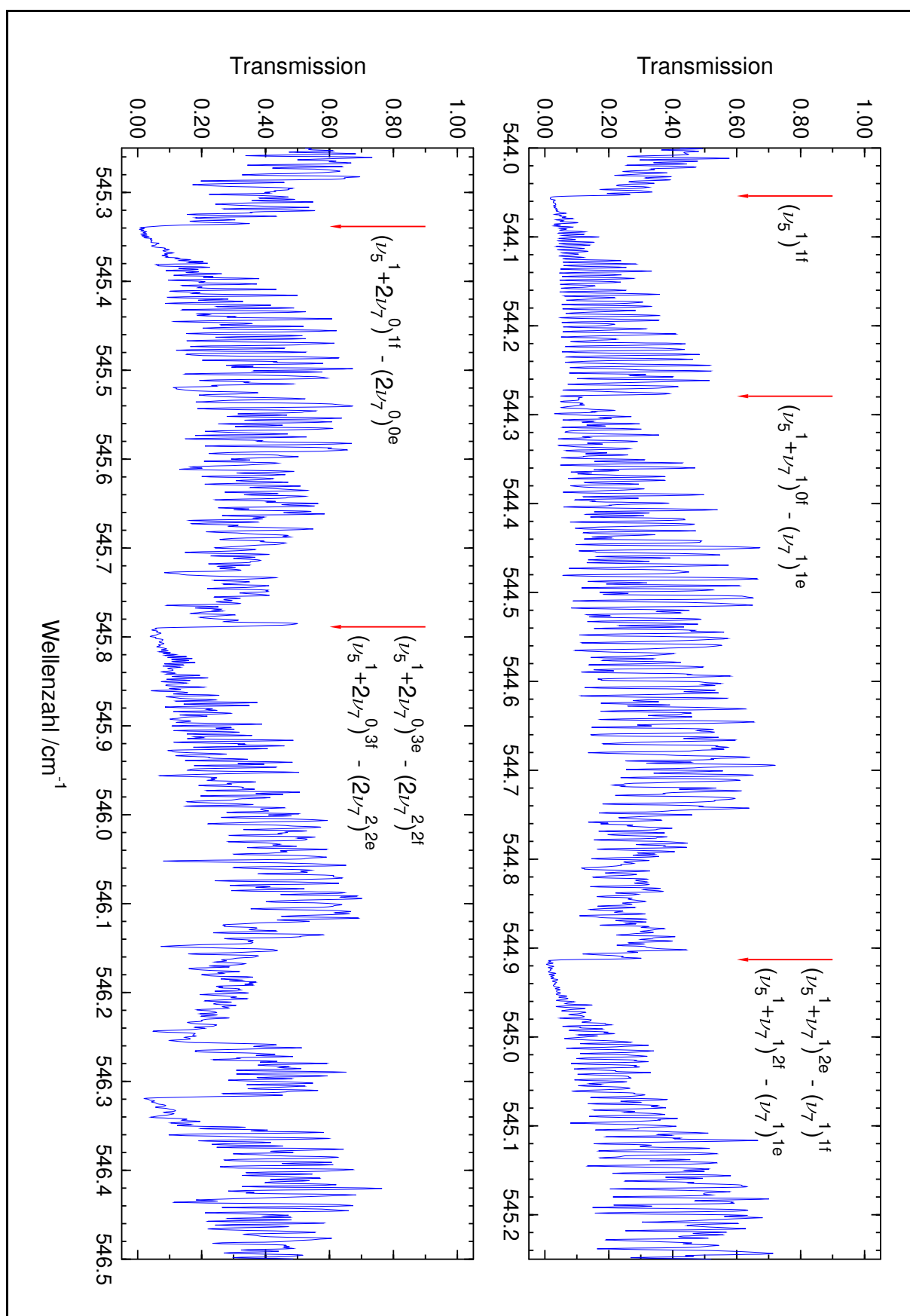


Abbildung 10.6 Zuordnung der Q -Zweige unterhalb von 550 cm^{-1} im ν_5 -Bandensystem von OC_3S .

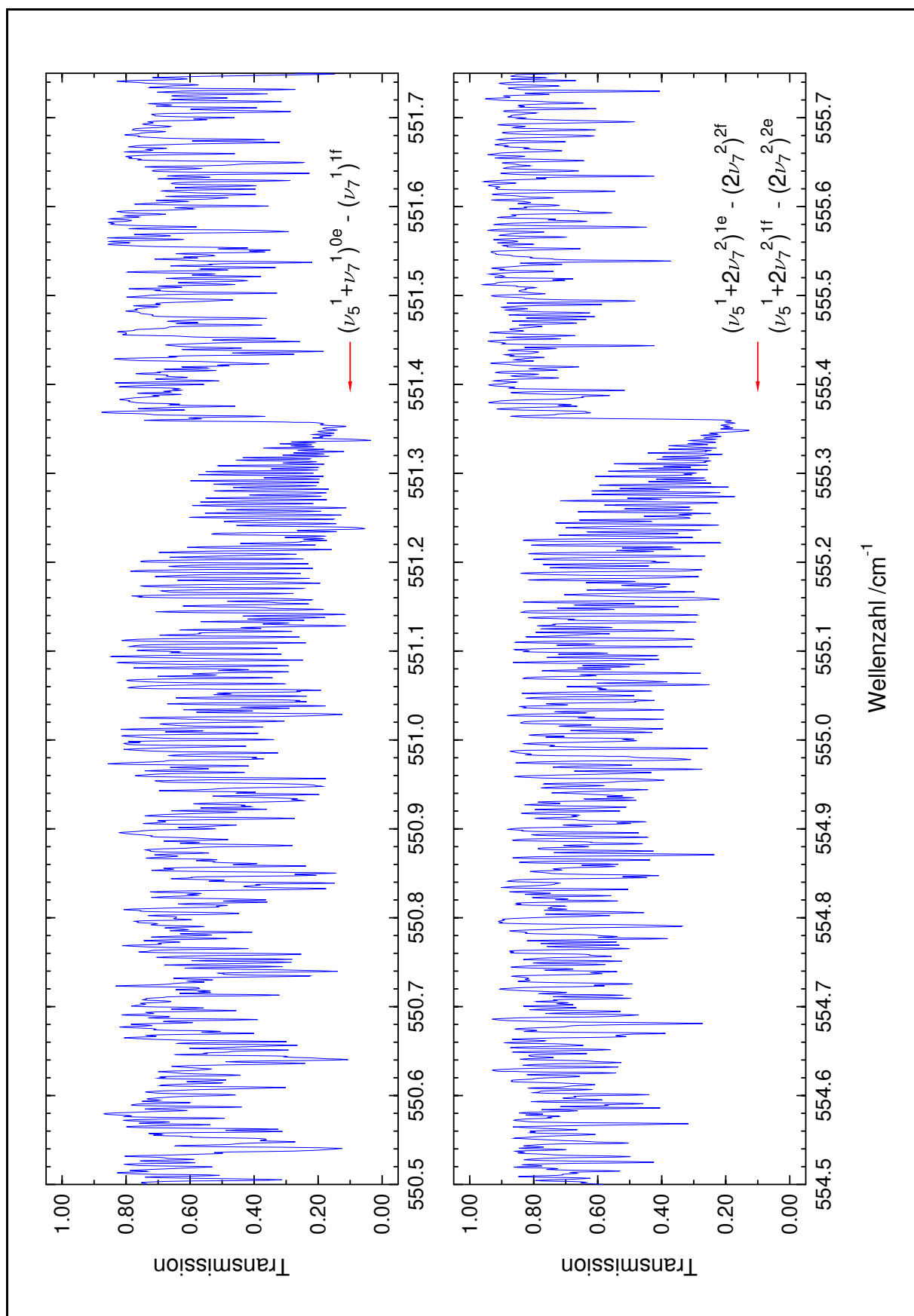


Abbildung 10.7 Zuordnung der Q-Zweige oberhalb von 550 cm⁻¹ im ν_5 -Bandensystem von OC₃S.

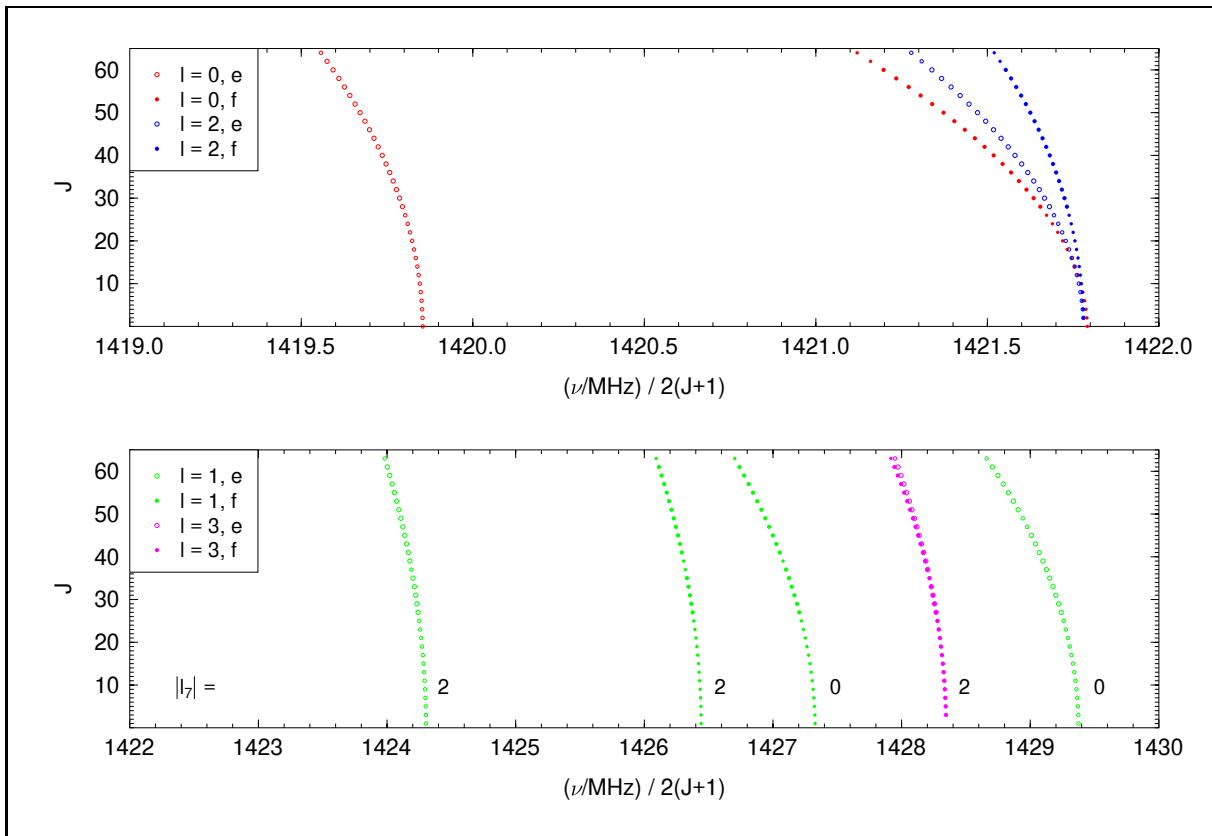


Abbildung 10.8 FORTRAT-Diagramm der Zustände $\nu_5 + \nu_7$ (oben) und $\nu_5 + 2\nu_7$ (unten) von OC_3S .

alle anderen Subbanden vorgegangen. Die Identifikation der einzelnen Subzustände ist in Tabelle 10.5 zusammengefaßt, die Zuordnung der Q -Zweige kann Abbildung 10.6 und 10.7 entnommen werden. Aus der Zuordnung der Q -Zweige läßt sich ableiten, daß die Subzustände $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0e}$ sowie $(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{1e}$ und $(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{1f}$ energetisch jeweils deutlich oberhalb der anderen Subzustände des entsprechenden Zustands liegen, daß also scheinbar eine ungewöhnlich große vibratorische l -Typ-Verdopplung vorliegt. Entsprechend unterscheiden sich auch die spektroskopischen Rotationskonstanten etwa für die Subzustände $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0e}$ und $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0f}$ doch beträchtlich mehr als etwa für die Subzustände $(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{0e}$ und $(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{0f}$. Zur Illustration mag ein Vergleich von Abbildung 10.8 mit Abbildung 10.2 dienen. In Abbildung 10.9 ist schließlich ein kleiner Ausschnitt aus dem Bereich der P -Zweige gezeigt, der die große Liniendichte im Spektrum nochmals verdeutlichen soll.

10.5 Quantitative Analyse des Spektrums

Nachdem P -Zweig und R -Zweig-Übergänge der Fundamentalbande und der ersten beiden heißen Banden soweit wie möglich zugeordnet worden waren, wurde jede Bande für sich einer ersten Analyse mit dem in Abschnitt 3.3.1 vorgestellten effektiven Hamilton-Operator nach YAMADA, BIRSS und ALIEV [20,21] unterzogen, wie er in mehr oder weniger modifizierter Form in den Programmen der linc-Familie implementiert ist. Zusätzlich zu den Rotations-Vibrationsübergängen wurden immer auch sämtliche aus älteren Arbeiten bekannten reinen Rotationsübergänge in den jeweiligen Zuständen berücksichtigt, wie sie in der Diplomarbeit des Autors angegeben sind [3]. Die einzelnen Übergänge wurden wieder entsprechend ihren experimentellen Unsicherheiten ge-

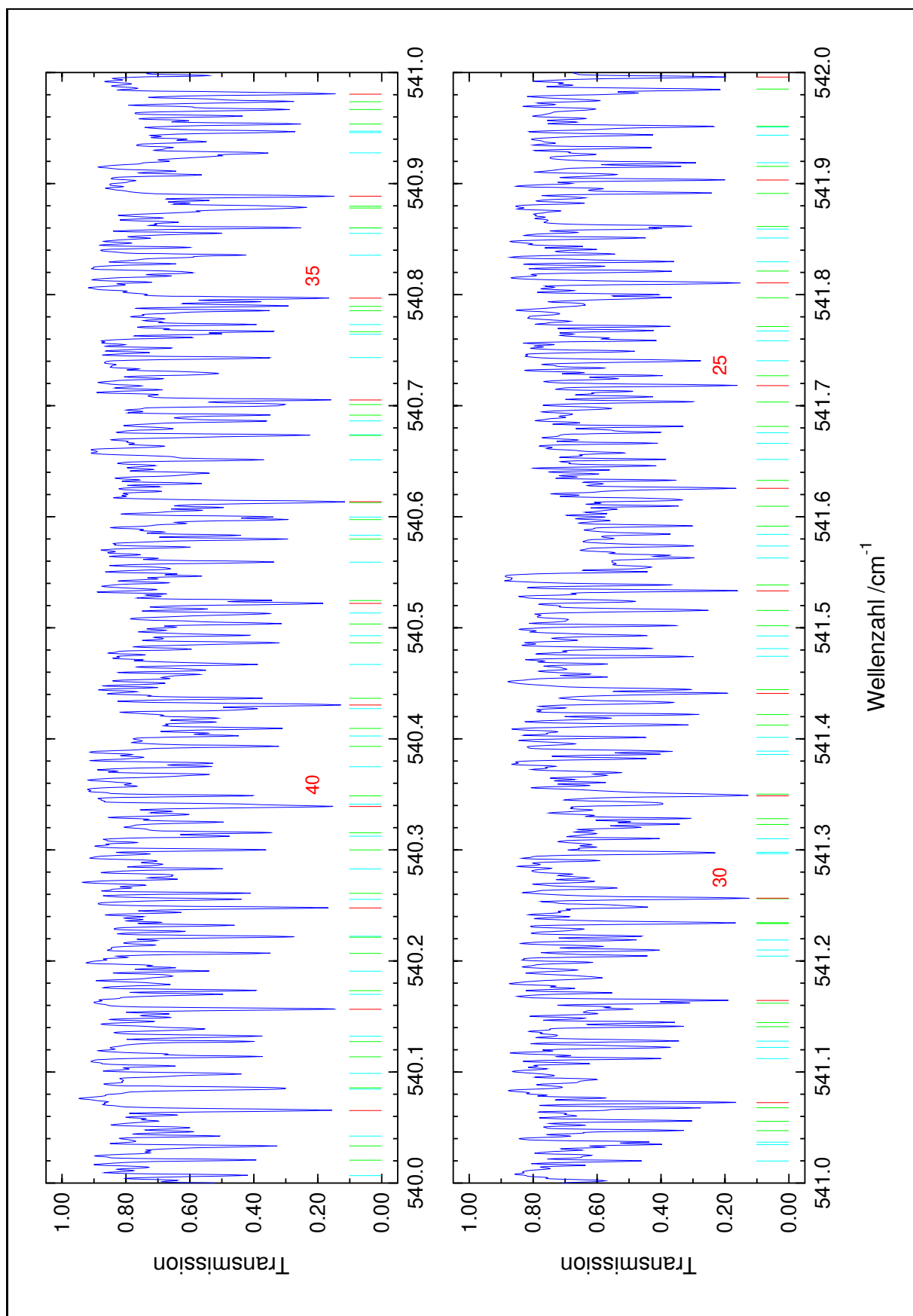


Abbildung 10.9 Ausschnitt aus dem Bereich der *P*-Zweige im ν_5 -Bandensystem von OC_3S . Die Linien des *P*-Zweigs der Fundamentalbände sind rot markiert, die Linien der *P*-Zweige der ersten heißen Bande grün und die Linien der *P*-Zweige der zweiten heißen Bande cyan. Für einige Linien der Fundamentalbände sind zudem die Rotationsquantenzahlen J'' angegeben.

wichtet, wobei für die Rotations-Vibrationsübergänge eine Unsicherheit von $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$, für die reinen Rotationsübergänge eine Unsicherheit von 10 kHz zugrundegelegt wurde.

Zur Analyse der Fundamentalbande konnte problemlos eine ältere linc-Variante in Gestalt der Variante linc96x5 eingesetzt werden. Die letztlich verwendeten Matrixelemente wichen hierbei nur in wenigen Punkten von der ursprünglichen Formulierung ab:

$$\begin{aligned}
 \langle v_t, k | \hat{H} | v_t, k \rangle &= G_v + x_l k^2 + y_l k^4 + z_l k^6 \\
 &+ [B_v + d_{Jl} k^2 + h_{lJ} k^4] f(k, k) \\
 &- [D_v + h_{Jl} k^2] f(k, k)^2 + H_v f(k, k)^3 \\
 \langle v_t, l | \hat{H} | v_t, k+2 \rangle &= \frac{1}{4} [q_t + q_{tJ} J(J+1) + q_{tJJ} J^2(J+1)^2] \\
 &\cdot \sqrt{(v_t - k)(v_t + k + 2)} f(k, k+2),
 \end{aligned} \tag{10.1}$$

wobei die Funktionen $f(k, k)$ und $f(k, k+2)$ wieder wie in Gleichung (3.83) definiert sind.

Umfangreichere Vorarbeiten waren hingegen zur Analyse der beiden heißen Banden notwendig: Die gängigen linc-Varianten waren allesamt auf die Untersuchung der Knallsäure HCNO abgestellt, bei der eine starke zufällige Resonanz zwischen den Niveaus der Zustände $\nu_4 + 2\nu_5$ und $2\nu_4$ vorliegt. Wegen der zur Beschreibung dieser Resonanz zusätzlich notwendigen Matrixelemente waren insbesondere die Matrixelemente für eine einfach und eine zweifach angeregte Knickschwingung nur in vergleichsweise rudimentärer Form enthalten, die nunmehr völlig unzureichend war. Aufbauend auf einer neueren linc-Variante wurde daher die Variante linc98x5 entwickelt, indem parallel zur Analyse der beiden heißen Banden eine Reihe von Veränderungen an den Matrixelementen für zwei angeregte Knickschwingungen vorgenommen wurden. Schließlich erwiesen sich folgende Matrixelemente als zweckmäßig:

$$\begin{aligned}
 \langle 1, v_t, k | \hat{H} | 1, v_t, k \rangle &= G_v + x_{l(t't)} (k-1) + x_{l(tt)} (k-1)^2 \\
 &+ [B_v + d_{l(t't)} (k-1) + d_{l(tt)} (k-1)^2] f(k, k) \\
 &- D_v f(k, k)^2 + H_v f(k, k)^3 \\
 \langle 1, v_t, k | \hat{H} | 1, v_t, k+2 \rangle &= \frac{1}{4} [q_t + q_{tJ} J(J+1)] \\
 &\cdot \sqrt{(v_t - k + 1)(v_t + k + 1)} f(k, k+2) \\
 \langle 1, v_t, k | \hat{H} | -1, v_t, k-2 \rangle &= \frac{1}{2} [q_{t'} + q_{t'J} J(J+1)] \\
 &\cdot f(k, k-2) \\
 \langle 1, v_t, k | \hat{H} | -1, v_t, k+2 \rangle &= \frac{1}{4} q_{t't} \\
 &\cdot \sqrt{(v_t - k - 1)(v_t - k + 1)(v_t + k + 1)(v_t + k + 3)} f(k, k+2) \\
 \langle 1, v_t, k | \hat{H} | -1, v_t, k \rangle &= \frac{1}{2} [r_{t't} + r_{t'tJ} J(J+1) + r_{t'tJJ} J^2(J+1)^2 + r_{t'tJJJ} J^3(J+1)^3] \\
 &\cdot \sqrt{(v_t - k + 1)(v_t + k + 1)}.
 \end{aligned} \tag{10.2}$$

Nachdem für jede Bande ein initialer Satz von Parametern angepaßt werden konnte, wurden die Datensätze dahingehend modifiziert, daß allen Übergängen, deren experimentelle Position um

ein Vielfaches der üblichen experimentellen Unsicherheit von ihrer berechneten Position abwich, ein Gewicht von Null gegeben wurde. Auf dieser Grundlage wurden dann zunächst Prognosen für die Positionen sämtlicher Q -Zweig-Übergänge der jeweiligen Bande berechnet und danach eine automatische Routine gestartet, die aus der Linienliste zu jeder berechneten Position die nächstliegende experimentelle Position auslas und in den Datensatz integrierte. Anzumerken ist an dieser Stelle, daß für die Q -Zweige $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{2e} - (\nu_7^1)^{1f}$ und $(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{3f} - (2\nu_7^2)^{2e}$ aufgrund einer zu hohen Liniendichte keine individuellen Übergänge identifiziert werden konnten. Im nächsten Schritt wurde für jede Bande erneut ein Satz von Parametern angepaßt und die Datensätze nochmals wie oben beschrieben modifiziert.

Zur abschließenden Bestimmung von effektiven Konstanten waren nunmehr noch die Vibrationsenergien der unteren Subzustände, namentlich $(\nu_7^1)^{1e/f}$ bzw. $(2\nu_7^0)^{0e}$ und $(2\nu_7^2)^{2e/f}$ festzulegen. Zu diesem Zweck wurden für den Zustand ν_7 die Konstante G_v und für den Zustand $2\nu_7$ die Konstanten G_v und x_l aus der letzten Analyse des ν_7 -Bandensystems [13, 3] übernommen und festgehalten. Auf diese Weise konnten schließlich die in Tabelle 10.6 angegebenen Konstanten

Tabelle 10.6 Effektive Konstanten für die Zustände $n\nu_7$ und $\nu_5 + n\nu_7$.

		Grund	ν_7	$2\nu_7$
G_v	/cm ⁻¹	0	77.630 863 1 *	154.127 530 1 *
x_l	/cm ⁻¹			0.387 378 7 *
B_v	/MHz	1 413.912 132 (57)	1 420.553 737 (46)	1 427.145 301 (72)
d_{Jl}	/MHz			0.006 092 (21)
D_v	/Hz	45.153 (15)	55.720 (13)	65.969 (16)
h_{Jl}	/Hz			0.021 7 (31)
H_v	/μHz	19.6 (15)	58.5 (11)	86.5 (12)
L_v	/pHz	404 (44)		
q_7	/MHz		1.751 004 (90)	1.761 01 (24)
q_{7J}	/Hz		-5.110 (26)	-5.233 (69)
q_{7JJ}	/μHz		23.0 (21)	29.7 (50)
		ν_5	$\nu_5 + \nu_7$	$\nu_5 + 2\nu_7$
G_v	/cm ⁻¹	544.101 069 (29)	624.043 998 (16)	703.056 2 (27)
x_{l57}	/cm ⁻¹		-1.358 065 (16)	-1.412 24 (66)
x_{l77}	/cm ⁻¹			0.368 0 (10)
B_v	/MHz	1 415.186 085 (43)	1 421.301 735 (40)	1 427.292 9 (66)
d_{l57}	/MHz		0.478 880 (41)	0.478 4 (16)
d_{l77}	/MHz			0.023 9 (25)
D_v	/Hz	45.192 (11)	51.440 (14)	58.034 (14)
H_v	/μHz	26.94 (64)	30.6 (16)	42.0 (17)
q_5	/MHz	0.323 635 (66)	0.601 3 (13)	0.992 8 (23)
q_{5J}	/Hz	-0.053 (12)	-2.07 (16)	3.403 (24)
q_7	/MHz		1.905 93 (98)	1.871 9 (13)
q_{7J}	/Hz		-6.67 (14)	-2.380 (60)
q_{57}	/MHz			-0.225 47 (57)
r_{57}	/cm ⁻¹		3.539 521 (23)	3.726 46 (76)
r_{57J}	/MHz		-0.968 773 (63)	-1.013 3 (18)
r_{57JJ}	/Hz		8.162 (23)	7.501 (19)
r_{57JJJ}	/μHz		-50.8 (29)	-94.2 (15)
σ	/kHz	18.5	21.1	23.3

* Während der Anpassung festgehalten.

erhalten werden. Eine Zusammenstellung aller experimentellen Linienpositionen sowie deren Ab-

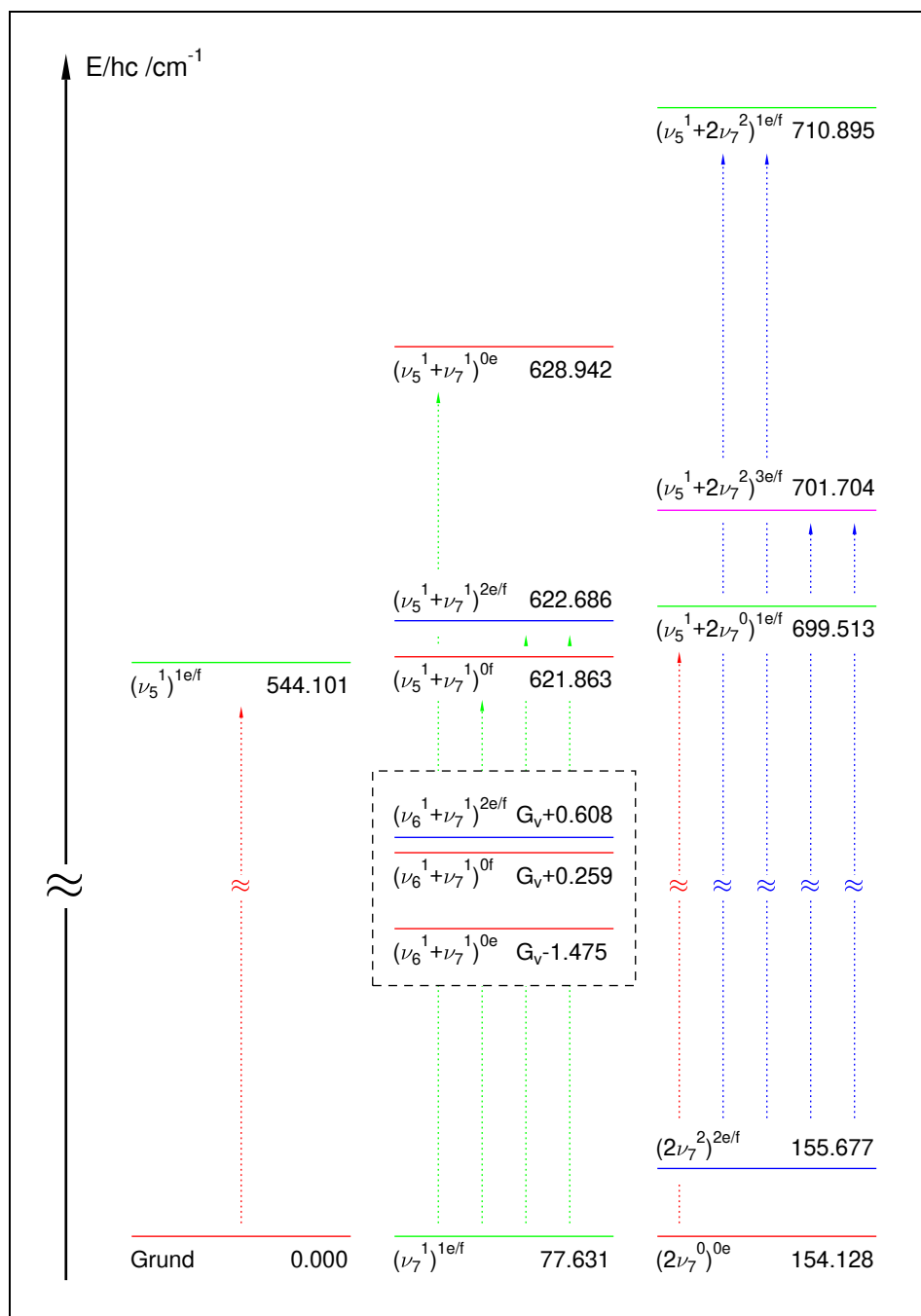


Abbildung 10.10 Vibrationstermschema der Zustände $\nu_5 + n\nu_7$. Eingetragen sind jeweils die Termwerte aller analysierten Subzustände. Die gestrichelten Pfeile bezeichnen die beobachteten Vibrationsübergänge. Zum Vergleich sind in gleicher Skalierung zusätzlich auch die Termwerte der Subzustände des Zustands $\nu_6 + \nu_7$ eingetragen.

weichung von der jeweils berechneten Linienposition ist in Anhang G aufgeführt.

Betrachtet man die Konstanten für die Kombinationszustände $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$, so fällt zunächst eine sehr deutliche und scheinbar irreguläre Veränderung der Konstanten q_{7J} und vor allem q_{5J} zwischen den einzelnen Zuständen auf. Solange jedoch nur für zwei Kombinationszustände experimentelle Daten zur Verfügung stehen, ist kaum zu beurteilen, ob diese Unregelmäßigkeit eine fundamentale Bedeutung hat oder nur durch die Vernachlässigung der in Gleichung (3.87) und (3.91) angegebenen Matrixelemente mit den Konstanten u_{tt} und $u_{t't}$

hervorgerufen wird. Dafür spricht, daß sowohl die Konstanten q_{tJ} und $q_{v'J}$ als auch die Konstanten u_{tt} und $u_{v't}$ Beiträge beschreiben, die etwa in vierter Potenz von der Rotationsquantenzahl J abhängen; dagegen spricht, daß der Beitrag der entsprechenden Matrixelemente bei der Analyse des ν_7 -Bandensystems vernachlässigbar gering war [13, 3]. Zweifelsohne von fundamentaler Bedeutung ist hingegen die drastische Zunahme der l -Typ-Verdopplungskonstante q_5 von 0.324 MHz im Zustand ν_5 über 0.601 MHz im Zustand $\nu_5 + \nu_7$ bis hin zu 0.993 MHz im Zustand $\nu_5 + 2\nu_7$. Zum Vergleich sei daran erinnert, daß die l -Typ-Verdopplungskonstanten q_6 wie in Tabelle 10.2 gezeigt in den Zuständen ν_6 und $\nu_6 + \nu_7$ praktisch identisch sind.

Bemerkenswert ist auch, daß die Konstante x_{l57} in den Zuständen $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$ anders als in den ungestörten Kombinationszuständen eines regulär linearen Moleküls und anders als die Konstante x_{l67} im Zustand $\nu_6 + \nu_7$ ein negatives Vorzeichen hat. Zudem ist die Konstante r_{57} in den Zuständen $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$ betragsmäßig um ein Vielfaches größer als die Konstante r_{67} im Zustand $\nu_6 + \nu_7$. Indem diese Konstanten jeweils den wesentlichen Anteil der vibratorischen l -Typ-Verdopplung beschreiben, ist also scheinbar die vibratorische l -Typ-Verdopplung bei gleichzeitiger Anregung der Knickschwingungen ν_5 und ν_7 sehr viel größer als bei gleichzeitiger Anregung der Knickschwingungen ν_6 und ν_7 . Diese Eigenheiten, die sich bereits im vorangegangenen Abschnitt bei der qualitativen Interpretation des Spektrums angedeutet hatten, sind in Abbildung 10.10 nochmals illustriert. Gleichzeitig sind hier auch die im einzelnen beobachteten Vibrationsübergänge eingetragen.

Wie in Kapitel 7 dargelegt, ist von den Subzuständen des Knickschwingungs-Kombinationszustands $\nu_4 + \nu_5$ in einem linearen vieratomigen Molekül der Subzustand $(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0f}$ mit der *out of plane* -Torsionsschwingung in einem gewinkelten vieratomigen Molekül korreliert, wohingegen der Subzustand $(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0e}$ mit der höherliegenden der beiden *in plane* -Knickschwingungen in einem gewinkelten vieratomigen Molekül korreliert ist. Auf dieser Grundlage wäre es zunächst naheliegend, auch die außergewöhnlich große vibratorische l -Typ-Verdopplung zwischen den Subzuständen $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0f}$ und $(\nu_5 + \nu_7^1)^{0e}$ des Knickschwingungs-Kombinationszustands $\nu_5 + \nu_7$ in dem fünfatomigen Molekül OC_3S als ein Indiz für quasilineares Verhalten zu werten. Entsprechendes würde auch für den Knickschwingungs-Kombinationszustand $\nu_5 + 2\nu_7$ gelten. Schließlich ließe sich auch das negative Vorzeichen der Konstante x_{l57} in beiden Zuständen mit dieser Interpretation in Einklang bringen. Die Tatsache, daß die soeben beschriebene Irregularität nur in den Knickschwingungs-Kombinationszuständen $\nu_5 + n\nu_7$ auftritt, jedoch nicht im Knickschwingungs-Kombinationszustand $\nu_6 + \nu_7$, daß sich also die Knickschwingungen ν_5 und ν_7 sehr viel stärker beeinflussen als die Knickschwingungen ν_6 und ν_7 , wäre dann so zu erklären, daß nach der von NICOLAISEN und CHRISTIANSEN durchgeführten Kraftfeld-Analyse sowohl die V-förmige Knickschwingung ν_7 als auch die W-förmige Knickschwingung ν_5 mit einer starken Änderung des CCC-Winkels einhergehen, wohingegen dieser bei der N-förmigen Knickschwingung ν_6 im wesentlichen unverändert bei 180° bleibt [14].

Tatsächlich dürfte das irreguläre Verhalten der Kombinationszustände $\nu_5 + n\nu_7$ aber zumindest zum großen Teil auf zufällige Fermi-Resonanzen zurückzuführen sein, auf eine Fermi-Resonanz des Subzustands $(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0e}$ mit dem ersten angeregten Zustands der niedrigstliegenden Streckschwingung ν_4 sowie analog auf eine Fermi-Resonanz der Subzustände $(\nu_5^1 + 2\nu_7^0)^{1e/f}$ und vor allem $(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{1e/f}$ mit den Subzuständen $(\nu_4 + \nu_7^1)^{1e/f}$. Nur so läßt sich verstehen, wieso etwa die spektroskopische Rotationskonstante im ersten angeregten Zustand der Streckschwingung ν_4 mit 1414.3760 (21) MHz rund 0.45 MHz *größer* ist als die spektroskopische Rotationskonstante

im Schwingungsgrundzustand.¹ Zur Illustration sei in diesem Zusammenhang auf Abbildung 10.3 und 10.1 verwiesen. Auch sei daran erinnert, daß der erste angeregte Zustand der Streck-schwingung ν_4 zusätzlich in zufälliger Coriolis-Resonanz mit dem Kombinationszustand $\nu_6 + 2\nu_7$ steht, die Subzustände $(\nu_4 + \nu_7^1)^{1e/f}$ zusätzlich in zufälliger Coriolis-Resonanz mit dem Kombinationszustand $\nu_6 + 3\nu_7$. Geschlossene quantitative Analysen der beiden Resonanz-Systeme $[(\nu_5 + \nu_7) \sim (\nu_4) \sim (\nu_6 + 2\nu_7)]$ und $[(\nu_5 + 2\nu_7) \sim (\nu_4 + \nu_7) \sim (\nu_6 + 3\nu_7)]$ konnten im Rahmen der vorliegenden Dissertation nicht mehr durchgeführt werden, sind jedoch für die nähere Zukunft geplant. Festzuhalten bleibt vorerst, daß die effektiven Konstanten aus Tabelle 10.6 zwar geeignet sind, die experimentellen Linienpositionen innerhalb der experimentellen Unsicherheit zu reproduzieren, jedoch nur eine sehr begrenzte physikalische Bedeutung haben.

10.6 Literaturverzeichnis

- [1] F. HOLLAND, M. WINNEWISSE, AND J. W. C. JOHNS, **The Far-Infrared Spectrum of OCCCS: High-Resolution Fourier-Transform Measurements**, *Can. J. Phys.* **68**, 435–448 (1990).
- [2] F. HOLLAND, **Hochauflösende Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie an einigen für die Astrophysik interessanten Molekülen mit kumulierten Doppelbindungen**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1989).
- [3] H. LICHAU, **Millimeterwellenspektroskopie am Heterokumulenen Trikohlenstoffoxidsulfid C₃OS**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1996).
- [4] M. WINNEWISSE AND J. J. CHRISTIANSEN, **Detection of the Microwave Spectrum of Tricarbon Oxide Sulphide, C₃OS**, *Chem. Phys. Lett.* **37**, 270–275 (1976).
- [5] M. WINNEWISSE, E. W. PEAU, K. YAMADA, AND J. J. CHRISTIANSEN, **Analysis of the Microwave Spectrum of Tricarbon Oxide Sulfide, O=C=C=C=S, in Highly Excited Bending States**, *Z. Naturforsch.* **36a**, 819–830 (1981).
- [6] M. WINNEWISSE AND E. W. PEAU, **The Vibrational Energy Manifold of the Lowest Lying Bending Mode of Tricarbon Oxide Sulfide, O=C=C=C=S, as Determined by Relative Intensity Measurements**, *Chem. Phys.* **71**, 377–387 (1982).
- [7] M. WINNEWISSE AND E. W. PEAU, **The Structure of Tricarbon Oxide Sulfide, O=C=C=C=S, as a Function of the Vibrational Quantum Number ν_7 , Determined by the Isotopic Substitution Method**, *Acta Phy. Hung.* **55**, 33–44 (1984).
- [8] E. W. PEAU, **Zur Dynamik des Moleküls Trikohlenstoffoxidsulfid, C₃OS**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1979).
- [9] M. WINNEWISSE AND F. HOLLAND, **Millimeter Wave Spectrum of Tricarbon Oxide Sulfide, OCCCS**, *Astron. Astrophys.* **157**, 19–22 (1986).
- [10] F. HOLLAND, **Zur Chemie und Spektroskopie der linearen Moleküle O=C=C=C=S und S=C=C=C=S**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1985).
- [11] V. WAGENER, M. WINNEWISSE, AND M. BELLINI, **The Low-Lying Bending Vibration System ν_7 of OCCCS Observed at Doppler-Limited Resolution**, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 425–438 (1996).
- [12] V. WAGENER, **Spektroskopie an Heterokumulenen vom Bereich der Millimeterwellen bis zum fernen Infrarot**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1997).

¹Kürzlich berichteten OKABAYASHI, K. TANAKA und T. TANAKA über ein ganz ähnliches Phänomen beim 3-Fluorpropinnitril FC₃N [22].

- [13] M. WINNEWISSE, H. LICHAU, AND F. WOLF, **The Rotational Spectrum of OCCCS Revisited**, *Manuskript in Vorbereitung* (1998).
- [14] F. M. NICOLAISEN AND J. J. CHRISTIANSEN, **Infrared Spectra and Vibrational Assignment of Tricarbon Oxide Sulphide, C₃OS. Calculation of Normal Modes and Valence Force Constants**, *J. Mol. Struct.* **52**, 157–162 (1979).
- [15] H. BOCK, R. DAMMEL, AND D. JACULI, **Gas-Phase Reactions 55. O=C=C=C=S: Synthesis and PE Spectrum**, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 7844–7846 (1986).
- [16] F. HOLLAND AND M. WINNEWISSE, **The Mid-Infrared Spectrum of OCCCS: High-Resolution Fourier-Transform Measurements**, *J. Mol. Spectrosc.* **149**, 45–72 (1991).
- [17] R. C. DE SELMS, C. J. FOX, AND R. C. RIORDAN, **Reactions of Squaric Acid and some Derivatives with Thionyl Chloride/N,N-Dimethylformamide**, *Tetrahedron Lett.* **10**, 781–782 (1970).
- [18] A. H. SCHMIDT, A. AIMENE UND M. HOCH, **Oxokohlenstoffe und verwandte Verbindungen, 6. Mitteilung. Ein allgemeines Verfahren zur Herstellung von Betainen aus vinylogenen Dicarbonsäure-dichloriden. Neuartige Phosphor-, Arsen- und Schwefel-Betaine der Quadratsäure**, *Synthesis* **1984**, 754–757 (1984).
- [19] F. STROH, M. WINNEWISSE, AND B. P. WINNEWISSE, **The High-Resolution Fourier Transform Infrared Spectrum of Isocyanogen, CNCN: Rovibrational Analysis of the ν_4 , ν_5 , and $\nu_4 + \nu_5$ Band Systems and the Fermi Dyad ν_3 and $2\nu_4$** , *J. Mol. Spectrosc.* **162**, 435–457 (1993).
- [20] K. M. T. YAMADA, F. W. BIRSS, AND M. R. ALIEV, **Effective Hamiltonian for Polyatomic Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 347–356 (1985).
- [21] M. NIEDENHOFF AND K. M. T. YAMADA, **Systematic Calculation of Vibration-Rotation Energy Levels of a Linear Molecule with Two Bending Modes**, *J. Mol. Spectrosc.* **157**, 182–197 (1993).
- [22] T. OKABAYASHI, K. TANAKA, AND T. TANAKA, **Analysis of Rovibrational Resonances Observed in the Microwave Spectrum of FCCCN**, *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 22–42 (1999).

Kapitel 11

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AM 5-THIOXOPENTATETRAEN-1-ON

Das letzte der in Kapitel 1 formulierten Ziele der vorliegenden Dissertation war die Aufzeichnung und Analyse des Rotationsspektrums von 5-Thioxo-1,2,3,4-pentatetraen-1-on OC_5S im Millimeterwellen-Bereich, um Struktur und Dynamik dieses Moleküls weiter zu erhellen. Hierzu sollten einerseits Rotationskonstanten einer Reihe von Isotopomeren in ihrem jeweiligen Schwingungsgrundzustand bestimmt werden, um Rückschlüsse auf die Kernabstände zu ziehen, und andererseits die Vibrationssatelliten vor allem des Hauptisotopomers untersucht werden, um Aussagen über die Termschemata der niedrigliegenden (Knick-)Schwingungen zu treffen.

Nach einer kurzen Beschreibung der bislang einzigen Arbeit über das Infrarot-Spektrum von 5-Thioxo-1,2,3,4-pentatetraen-1-on sollen in diesem Kapitel die Präparation des als Pyrolysevorläufer verwendeten Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure dargestellt und danach die zur Aufzeichnung des Spektrums durchgeführten Experimente besprochen werden.

11.1 Ausgangslage und bisherige Arbeiten

Die Existenzfähigkeit von 5-Thioxopentatetraen-1-on OC_5S in der Gasphase konnte erst 1990 durch SÜLZLE und SCHWARZ zumindest indirekt mittels Neutralisations-Reionisations-Massenspektroskopie nachgewiesen werden [1], Struktur und Dynamik dieses Moleküls blieben jedoch weiter im Dunkeln.

11.1.1 Niedrigauflösende Spektroskopie am 5-Thioxopentatetraen-1-on

Bereits kurz nach den Arbeiten von SÜLZLE und SCHWARZ gelang es jedoch MAIER, SCHROT und REISENAUER, OC_5S durch Gasphasenpyrolyse zu synthetisieren und in einer Argon-Matrix bei 10 K zu stabilisieren [2, 3]: Im anschließend aufgenommenen niedrigaufgelösten Infrarot-Spektrum der Pyrolyseprodukte konnten neben teilweise sehr intensiven Banden von CO , CO_2 , OCS , OC_3S , CS_2 , SC_3S und SC_5S auch einige unbekannte Banden identifiziert werden, die durch Vergleich mit semiempirischen Rechnungen dem gesuchten OC_5S zugeordnet werden konnten. Sämtliche experimentellen Bandenlagen sind in Tabelle 11.1 aufgeführt. Zum Vergleich sind dort auch theoretische Bandenlagen angegeben, die vom Autor der vorliegenden Dissertation auf BLYP/cc-pVTZ-Niveau berechnet wurden und noch merklich besser mit den experimentellen Bandenlagen übereinstimmen als die semiempirisch berechneten. Übrigens resultieren beide

Tabelle 11.1 Bandenlagen der Fundamentalbanden von OC_5S aus Experiment ([2]) und Dichtefunktionaltheorie (diese Arbeit).

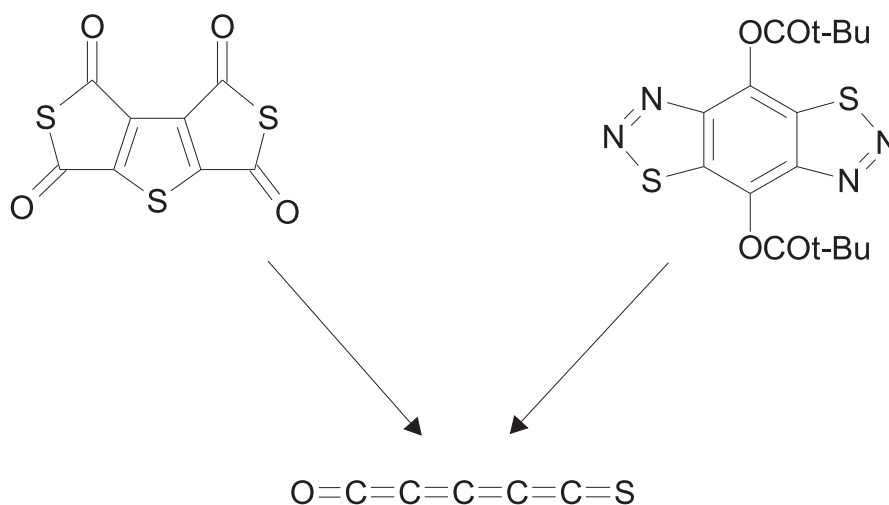
Index	Symmetrie	Experiment	BLYP/cc-pVTZ
ν_1	Σ^+	2 227.0 cm^{-1}	2 254.8 cm^{-1}
ν_2	Σ^+	2 137.8 cm^{-1}	2 154.6 cm^{-1}
ν_3	Σ^+	1 880.8 cm^{-1}	1 877.2 cm^{-1}
ν_4	Σ^+	1 448.3 cm^{-1}	1 428.6 cm^{-1}
ν_5	Σ^+	945.5 cm^{-1}	920.9 cm^{-1}
ν_6	Σ^+	463 cm^{-1} *	454.0 cm^{-1}
ν_7	Π		514.0 cm^{-1}
ν_8	Π		488.8 cm^{-1}
ν_9	Π		420.4 cm^{-1}
ν_{10}	Π		160.7 cm^{-1}
ν_{11}	Π		58.5 cm^{-1}

* Aus Kombinationsbanden abgeschätzt. Siehe Text.

Rechnungen übereinstimmend in einer linearen Gleichgewichtsgeometrie. Wie Tabelle 11.1 zu entnehmen, konnten im niedrigaufgelösten Infrarot-Spektrum sämtliche Streckschwingungen mit Ausnahme der niedrigstliegenden Streckschwingung ν_6 identifiziert werden. Für letztere konnte jedoch ein zuverlässiger Termwert aus einer Reihe von Kombinationsbanden abgeleitet werden, so daß zumindest die innere Dynamik der Streckschwingungen ansatzweise charakterisiert werden konnte. Demhingegen standen weiterhin keinerlei Informationen über die Knickschwingungen und insbesondere über potentiell quasilineares Verhalten des Moleküls zur Verfügung.

11.2 Präparation des Pyrolysevorläufers

Von den potentiellen Pyrolysevorläufern für 5-Thioxopentatetraen-1-on OC_5S , die von MAIER *et al.* untersucht wurden [2, 3], erwiesen sich vor allem zwei als geeignet:

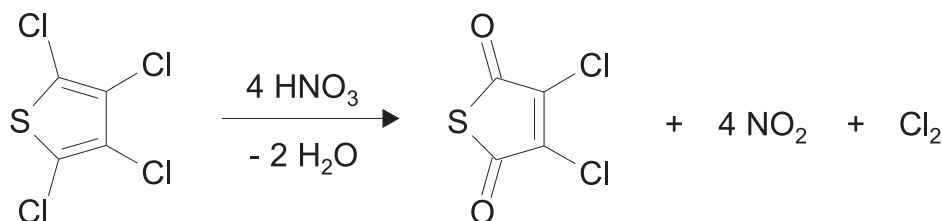


Da zu vermuten stand, daß das Rotationsspektrum dieses Moleküls analog den α -Typ-Rotationsspektren der bereits behandelten kovalenten Fulminate nur in einem Flußsystem aufgezeichnet werden kann, wurde schließlich dem Dithioanhydrid der Thiophentetracarbonsäure der Vorzug gegeben, denn diese Substanz sollte sich sehr viel leichter in den hierzu erforderlichen Mengen

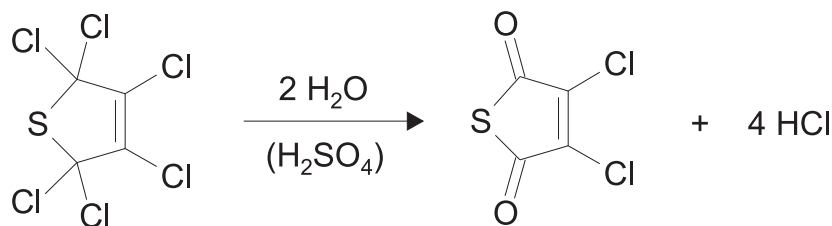
darstellen lassen als das Hydrochinon-Derivat.

11.2.1 Darstellung des Thioanhydrids der Dichlormaleinsäure

Zur Darstellung des Thioanhydrids der Dichlormaleinsäure, einer Schlüsselverbindung auf dem Weg zur Synthese des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure, wurden zwei verschiedene Strategien verfolgt: Zum einen wurde die Verbindung nach SCHERER und KLUGE [4] durch die Oxidation von Tetrachlorthiophen mit rauchender Salpetersäure dargestellt:

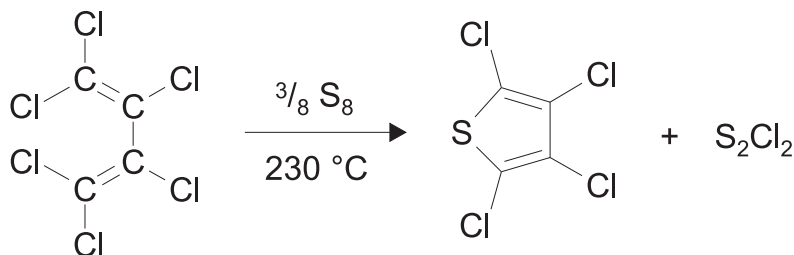


zum anderen nach SCHARF und WITTIG [5] durch die Hydrolyse von 2,2,3,4,5,5-Hexachlor-2,5-dihydrothiophen mit Schwefelsäure:



Für den erstgenannten Weg wurde die Ausgangssubstanz Tetrachlorthiophen teilweise kommerziell erworben, teilweise durch Umsetzung von Hexachlor-1,3-butadien mit elementarem Schwefel synthetisiert; für den letztgenannten Weg wurde die Ausgangssubstanz 2,2,3,4,5,5-Hexachlor-2,5-dihydrothiophen vollständig durch die Chlorierung von Thiophen dargestellt. Im folgenden sollen die einzelnen Syntheseschritte im Detail beschrieben werden.

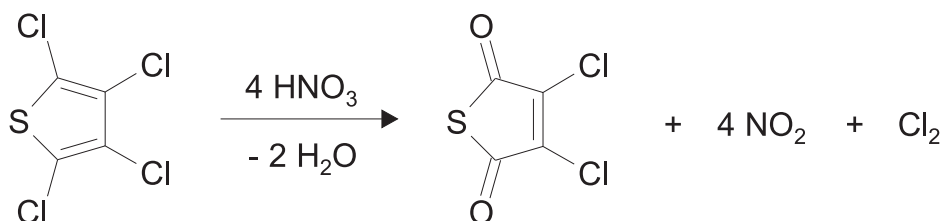
Die Umsetzung von Hexachlor-1,3-butadien mit elementarem Schwefel wurde in Anlehnung an die Vorschrift von GEERING [6] dergestalt durchgeführt, daß 160.0 g (5.00 mol) Schwefel in einen Dreihalskolben eingewogen und danach 100.0 ml (650 mmol) Hexachlorbuta-1,3-dien zugesetzt wurden. Anschließend wurde der Kolben mit einer 20 cm langen VIGREUX-Kolonne und einem Destillationsaufsatz versehen. Der Ansatz wurde nun im Heizpilz zunächst bis zu einer Sumpftemperatur von 215 °C erwärmt, wobei eine deutliche Entwicklung von Dischwefeldichlorid einsetzte, das bei etwa 135 °C als gelbe bis orangefarbene Flüssigkeit kondensierte:



Bei gleichbleibender Heizleistung stieg die Sumpftemperatur innerhalb von etwa 7 h langsam bis auf 245 °C an, gleichzeitig destillierten immer geringere Mengen an Dischwefeldichlorid über, bis die Destillation schließlich zusammenbrach. Der Rückstand wurde über Nacht erkalten gelassen,

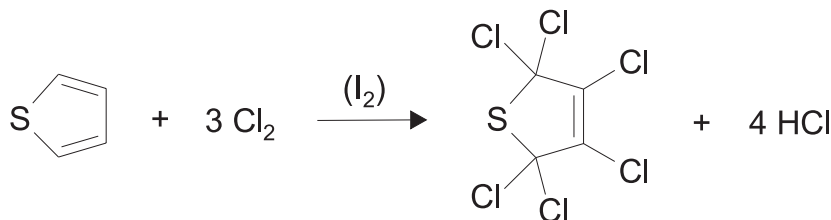
in einen kleineren Kolben überführt und einer Vakuumdestillation bei rund 15 mbar unterzogen, wobei bei etwa 100 °C ungefähr 35 ml einer schwach gelblich gefärbten Substanz überdestillierten. Die Reinheit der Substanz wurde gaschromatographisch überprüft, und in 39.2 %iger Ausbeute konnten demnach 56.7 g (255 mmol) Tetrachlorthiophen erhalten werden.

Die Darstellung des Thioanhydrids der Dichlormaleinsäure erfolgte schließlich in einer Reihe von Präparationen, in denen zusätzlich zu dem oben dargestellten Tetrachlorthiophen noch 50.0 g (225 mmol) käuflich erworbenes Tetrachlorthiophen umgesetzt wurden. In Anlehnung an die Vorschrift von SCHERER und KLUGE [4] wurden jeweils 5.0 g Tetrachlorthiophen in einen Rundkolben eingewogen und dieser in ein 85 °C warmes Ölbad abgesenkt. Unter Rühren wurden nun über einen aufgesetzten Rückflußkühler 14.0 ml rauchende Salpetersäure zuffießen gelassen.



Nach genau 2 min wurde das Ölbad entfernt, und der Ansatz nach weiteren 30 sec auf 20 g Eis geschüttet. Der entstandene Niederschlag wurde rasch abgesaugt und nochmals mit wenig Eiswasser gewaschen. Die gelbliche, kristalline Substanz wurde in 50 ml Benzol aufgenommen, abgeschiedenes Wasser und unlösliche Verunreinigungen abgetrennt und die benzolische Lösung mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und Umkristallisieren konnten schließlich in 61.5 %iger Ausbeute aus allen Präparationen zusammen 53.7 g (295 mmol) des Thioanhydrids der Dichlormaleinsäure erhalten werden, dessen Reinheit gaschromatographisch zu deutlich über 95 % bestimmt wurde.

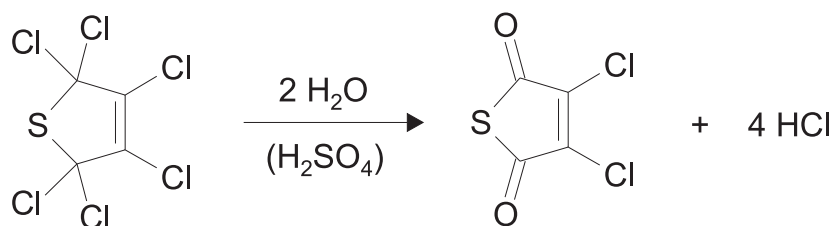
Zur Chlorierung von Thiophen wurden in Anlehnung an die Vorschrift von COONRADT, HAR-TOUGH und NORRIS [7] 50.0 ml (630 mmol) Thiophen in einen Dreihalskolben gegeben und unter Rühren 3.0 g Jod eingetragen. Die Lösung wurde zunächst über Eis gekühlt, dann im kräftigen Strom Chlor eingeleitet und der Strom schließlich so einreguliert, daß die Sumpftemperatur bei fortgesetztem Kühlen zwischen 40 und 45 °C gehalten werden konnte.



Nach etwa 2.5 h fiel die Sumpftemperatur deutlich ab, gleichzeitig war das entweichende Gas nur noch schwach sauer, enthielt also offenbar nur noch geringe Mengen an Chlorwasserstoff. Daraufhin wurde das Einleiten von Chlor abgebrochen und der Ansatz noch etwa 45 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 200 ml Diethylether zugesetzt und die erhaltene Lösung nacheinander zweimal mit jeweils 50 ml Eiswasser, zweimal mit jeweils 50 ml einer eiskalten, 5 %igen Lösung von Kaliumcarbonat, zweimal mit jeweils 50 ml einer eiskalten 10 %igen Lösung von Natriumsulfat und nochmals mit 50 ml Eiswasser gewaschen. Schließlich wurde die etherische Lösung über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet.

Nach Abtrennen des Trockenmittels wurde zunächst das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert und die zurückbleibende Substanz danach unter Verwendung einer 20 cm langen VIGREUX-Kolonne einer Vakuumdestillation bei rund 2.3 mbar unterzogen. Bei einer Temperatur von 83.5 bis 84.5 °C destillierten zunächst 94.5 g einer klaren Flüssigkeit über, bei einer Temperatur von 86.0 bis 89.0 °C nochmals 20.4 g einer klaren Flüssigkeit. Nach ^{13}C -NMR-spektroskopischer und gaschromatographischer Untersuchung bestand die erste Fraktion aus etwa 80 % (260 mmol) 2,2,3,4,5,5-Hexachlor-2,5-dihydrothiophen und etwa 20 % (65 mmol) 2,2,3,4,5,5-Hexachlortetrahydrothiophen, die zweite hingegen aus ungefähr gleichen Teilen 2,2,3,4,5,5-Hexachlor-2,5-dihydrothiophen und 2,2,3,4,5,5-Hexachlortetrahydrothiophen. Zu einem vergleichbaren Ergebnis führte auch eine zweite nach obigem Muster durchgeführte Präparation. Die zweite Fraktion wurde jeweils verworfen, auf eine weitere Reinigung der ersten Fraktion wurde an dieser Stelle verzichtet.

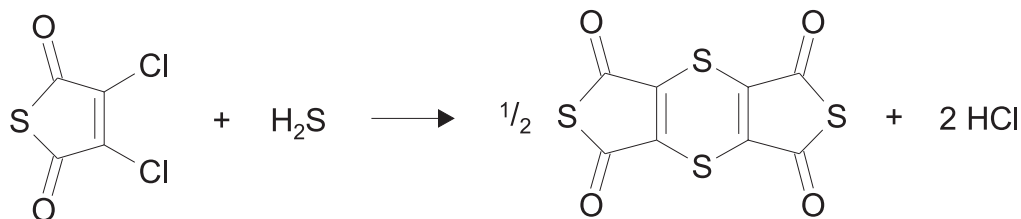
Die Hydrolyse des dargestellten 2,2,3,4,5,5-Hexachlor-2,5-dihydrothiophens mit konzentrierter Schwefelsäure in Anlehnung an die Vorschrift von SCHARF und WITTIG [5] wurde in insgesamt drei Präparationen in unterschiedlichen Ansatzgrößen und nach jeweils geringfügig abweichenden Verfahren durchgeführt. Bei der letzten Präparation wurde so vorgegangen, daß 77.9 g (267 mmol) 2,2,3,4,5,5-Hexachlor-2,5-dihydrothiophen in einen Dreihalskolben eingewogen und 150 ml konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt wurden. Die gerührte Mischung wurde zunächst etwa 40 min lang auf einer Temperatur von 40 °C gehalten, wobei eine deutliche Entwicklung von Chlorwasserstoff einsetzte:



Danach wurde die Mischung weiter erwärmt und über etwa 2 h auf einer Temperatur von 60 °C gehalten, schließlich auf unter 10 °C abgekühlt und auf 400 g Eis geschüttet. Der sich bildende Niederschlag wurde abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und über Nacht im Exsikkator mit Phosphorpentoxid getrocknet, wonach 40.4 g Rohprodukt erhalten wurden. Dieses Rohprodukt wurde unter Zusatz von Aktivkohle aus 60 ml Cyclohexan umkristallisiert, und in 55.6 %iger Ausbeute wurden schließlich 27.2 g (150 mmol) des Thioanhydrids der Dichlormaleinsäure erhalten. Die Gesamtausbeute an Thioanhydrid aus allen drei Präparationen betrug 57.9 g.

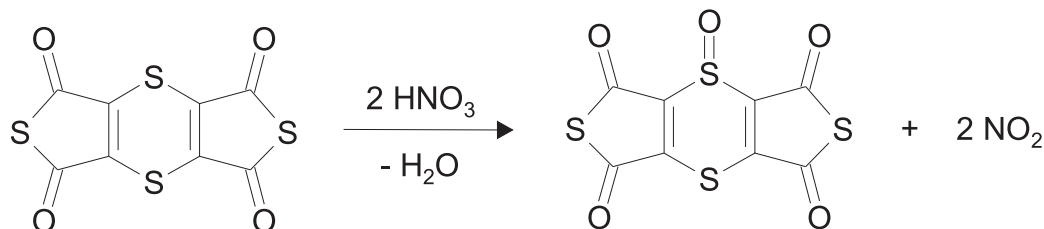
11.2.2 Darstellung des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure

Auch die Präparation des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure wurde im wesentlichen in Anlehnung an die Vorschriften von SCHERER und KLUGE [4] durchgeführt: Zunächst wurden aus den zusammen 111.6 g (610 mmol) des Thioanhydrids der Dichlormaleinsäure in 46.8 %iger Ausbeute 41.2 g (145 mmol) des Dithioanhydrids der 1,4-Dithiintetracarbonsäure dargestellt. In mehreren Präparationen wurden hierzu jeweils 10.0 g des Edukts in 18.0 ml absolutem Ethanol gelöst über etwa 4 min zum Rückfluß erhitzt. Abweichend von der Vorschrift von SCHERER und KLUGE, bei welcher der benötigte Schwefelwasserstoff vollständig durch die Alkoholyse eines Teils des Edukts gebildet wird, wurde hier kontinuierlich über eine langgezogene Kapillare ein lebhafter Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet.



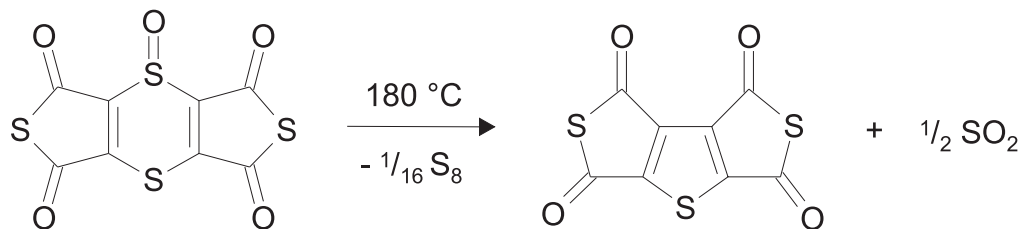
Der Ansatz wurde erkalten gelassen, die gebildeten olivgrünen Kristalle abgesaugt und im Exsikkator mit Phosphorpentoxid getrocknet.

Im nächsten Schritt wurden die erhaltenen 41.2 g (145 mmol) des Dithioanhydrids der 1,4-Dithiintetracarbonsäure in mehreren Präparationen in 46.9 %iger Ausbeute zu insgesamt 20.7 g (68.0 mmol) des Dithioanhydrids des 1,4-Dithiintetracarbonsäure-*S*-oxids oxidiert. Konkret wurden wiederum jeweils 10.0 g des Edukts mit 55.0 ml rauchender Salpetersäure versetzt, über etwa 10 min auf rund 100 °C erwärmt und anschließend auf 100 g Eis geschüttet.



Die ausgefallene, intensiv gelbe Substanz wurde abgesaugt und wieder im Exsikkator mit Phosphorpentoxid getrocknet.

Schließlich wurden die 20.7 g (68.0 mmol) des Dithioanhydrids des 1,4-Dithiintetracarbonsäure-*S*-oxids in 73.5 %iger Ausbeute zu 12.8 g (50.0 mmol) des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure umgesetzt. In zwei Präparationen wurden jeweils 10.0 g des Edukts in 55.0 ml *ortho*-Dichlorbenzol eingetragen und über etwa 10 min zum Sieden erhitzt.



Der Ansatz wurde in 150 ml eiskaltes, absolutes Cyclohexan gegossen, der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit wenig Cyclohexan nachgewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet.

11.3 Versuche zur Aufzeichnung des MMW-Spektrums von OC₅S

Legt man für 5-Thioxopentatetraen-1-on OC₅S die auf BLYP/cc-pVTZ -Niveau berechnete Rotationskonstante von 549.8 MHz entsprechend 0.018 34 cm⁻¹ zugrunde, so sollten bei Raumtemperatur die Niveaus um $J = 75$ mit Übergangsfrequenzen um 85 GHz am stärksten populiert sein. Am intensivsten sollten hingegen die Übergänge um $J = 130 \leftarrow 129$ mit Übergangsfrequenzen um 145 GHz sein, bedingt durch die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten vom Quadrat der Übergangsfrequenz.

Auf der anderen Seite mußte für OC₅S ein sehr komplexes Rotationsspektrum erwartet werden, das sich nur unter Einbeziehung möglichst niedriger Rotationsübergänge zuverlässig interpretieren und analysieren läßt. Als Kompromiß wurde die Untersuchung des Rotationsspektrums daher im Frequenzbereich um 55 GHz begonnen. Zwar beträgt die Intensität der Übergänge in diesem Bereich nur rund 20 % von derjenigen der intensivsten Übergänge, auf der anderen Seite sind die Rotationsquantenzahlen mit $J \approx 50$ jedoch trotzdem schon vergleichsweise hoch. Auch hier ist wieder vorrangig der „chemische“ Aspekt des Experiments zu behandeln, nachdem der „physikalische“ Aspekt bereits in Kapitel 4 angesprochen worden ist.

11.3.1 Konzeption des Experiments

Die zur Untersuchung der α -Typ-Rotationsspektren der (Pseudo-)Halogenfulminate im Millimeterwellen-Bereich verwendete Apparatur mußte zur Untersuchung der Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure deutlich modifiziert werden, da diese Vorläufersubstanz erst bei wesentlich erhöhten Temperaturen einen hinreichenden Dampfdruck entwickelt. Anstelle des vertikalen Pyrolyserohrs wurde daher oberhalb der Absorptionszelle ein horizontales Pyrolyserohr mit zugeschmolzenem Ende aufgebaut. Das Ende des Pyrolyserohrs wurde mit einem 7 cm langen Röhrenofen erwärmt, um den dort befindlichen Pyrolysevorläufer zu verdampfen. Direkt vor diesem Röhrenofen wurde zur Pyrolyse des verdampften Vorläufers ein zweiter, baugleicher Röhrenofen angeordnet. Durch diese Modifikation mußte zwar eine deutlich längere Wegstrecke zwischen Pyrolyseofen und Absorptionszelle in Kauf genommen werden, in Anbetracht der niedrigen Drücke erschien jedoch eine signifikante Zersetzung von einmal gebildetem OC₅S innerhalb dieser Strecke als recht unwahrscheinlich. Der restliche Aufbau wurde ohne Änderung von der ursprünglichen Apparatur übernommen.

11.3.2 Durchführung der Messungen

Vor der eigentlichen Untersuchung der Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure wurde zu Test- und Vergleichszwecken mit der eben beschriebenen Apparatur ein Rotationsspektrum von 3-Thioxopropadien-1-on OC₃S aufgezeichnet. Hierzu wurden einige 100 mg von Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien, des üblichen Pyrolysevorläufers, in das Pyrolyserohr eingebracht und mit etwas Quarzwolle fixiert. Bei kalten Öfen wurde die Apparatur zunächst evakuiert, danach wurde der zweite Röhrenofen bei leicht geöffnetem Drehventil zum Vakuum-System auf eine Temperatur von etwa 500 °C aufgeheizt. Der erste Röhrenofen wurde nun langsam erwärmt, bis bei einer Temperatur von 140 bis 150 °C ein Druck von $1.5 \cdot 10^{-2}$ mbar erreicht werden konnte. Anhand eines vorausberechneten Rotationsübergangs von OC₃S wurde die Pyrolysetemperatur nun auf 480 °C optimiert und das Übersichtsspektrum zunächst zwischen 53.0 und 54.5 GHz aufgezeichnet.

Im nächsten Schritt wurde anstelle von Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien eine entsprechende Menge des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure in das gereinigte Pyrolyserohr eingebracht und wie gehabt zunächst der zweite Röhrenofen auf eine Temperatur von diesmal 550 °C aufgeheizt. Der erste Röhrenofen wurde dann zunächst auf etwa 180 °C erwärmt. Die Pyrolysetemperatur wurde nun vorläufig wieder anhand des nunmehr bereits bekannten Rotationsübergangs von 3-Thioxopropadien-1-on OC₃S optimiert, das nach den Anga-

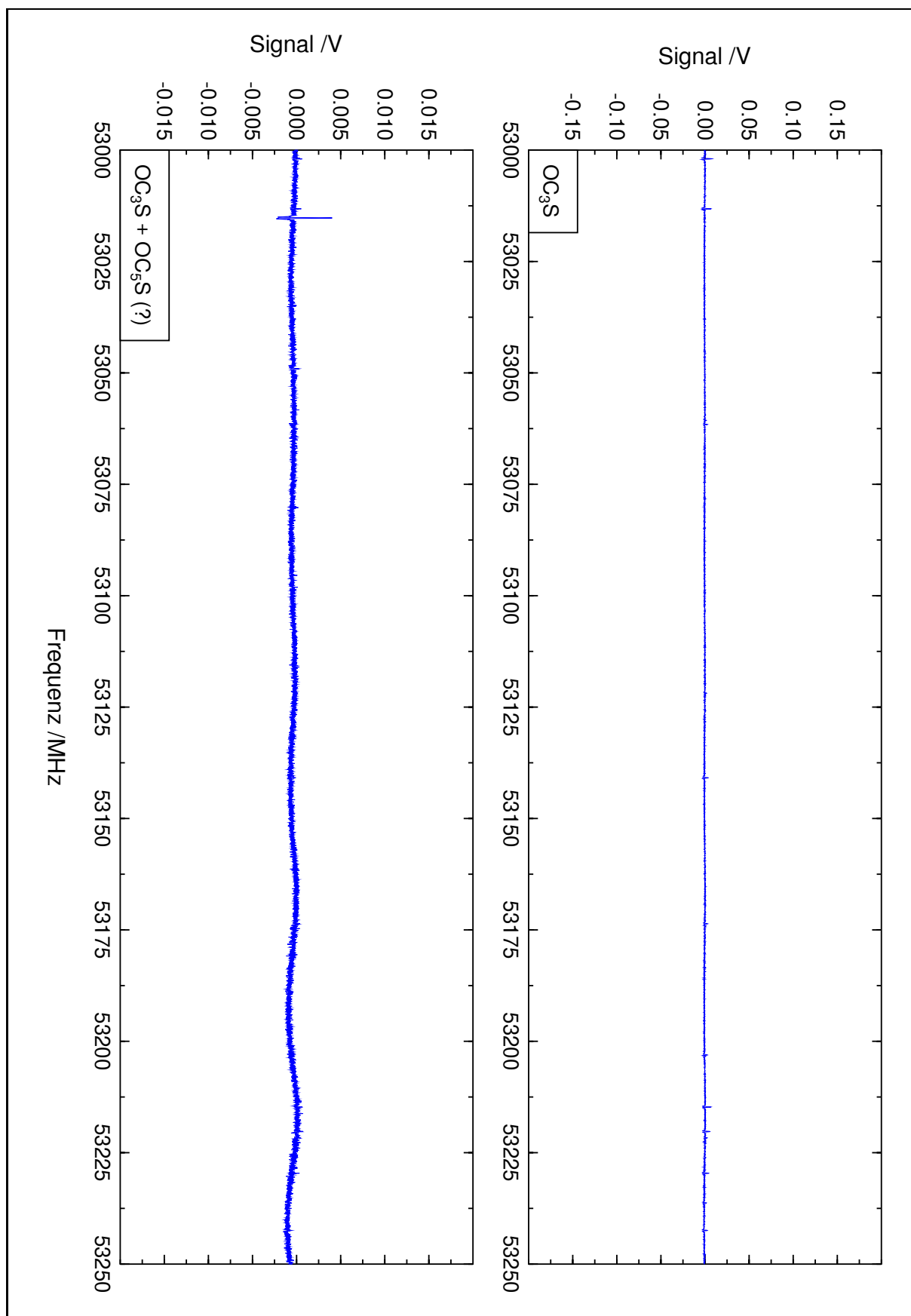


Abbildung 11.1 Spektrum der Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure (unten) und des 4,5,9,10-Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien (oben) zwischen 53.00 und 53.25 GHz.

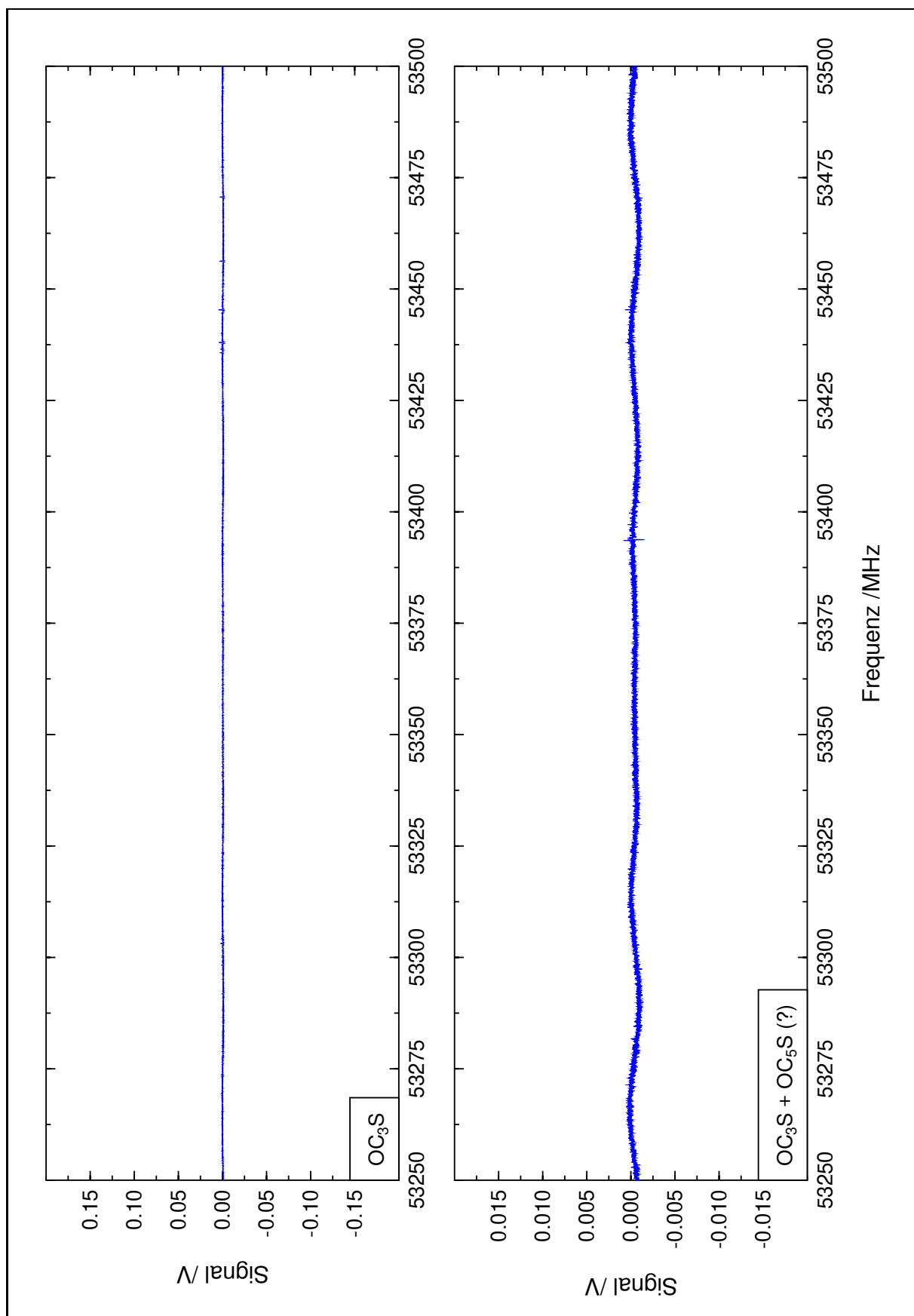


Abbildung 11.2 Spektrum der Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure (unten) und des 4,5,9,10-Tetraoxo-2,7-dithiatriacyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien (oben) zwischen 53.25 und 53.50 GHz.

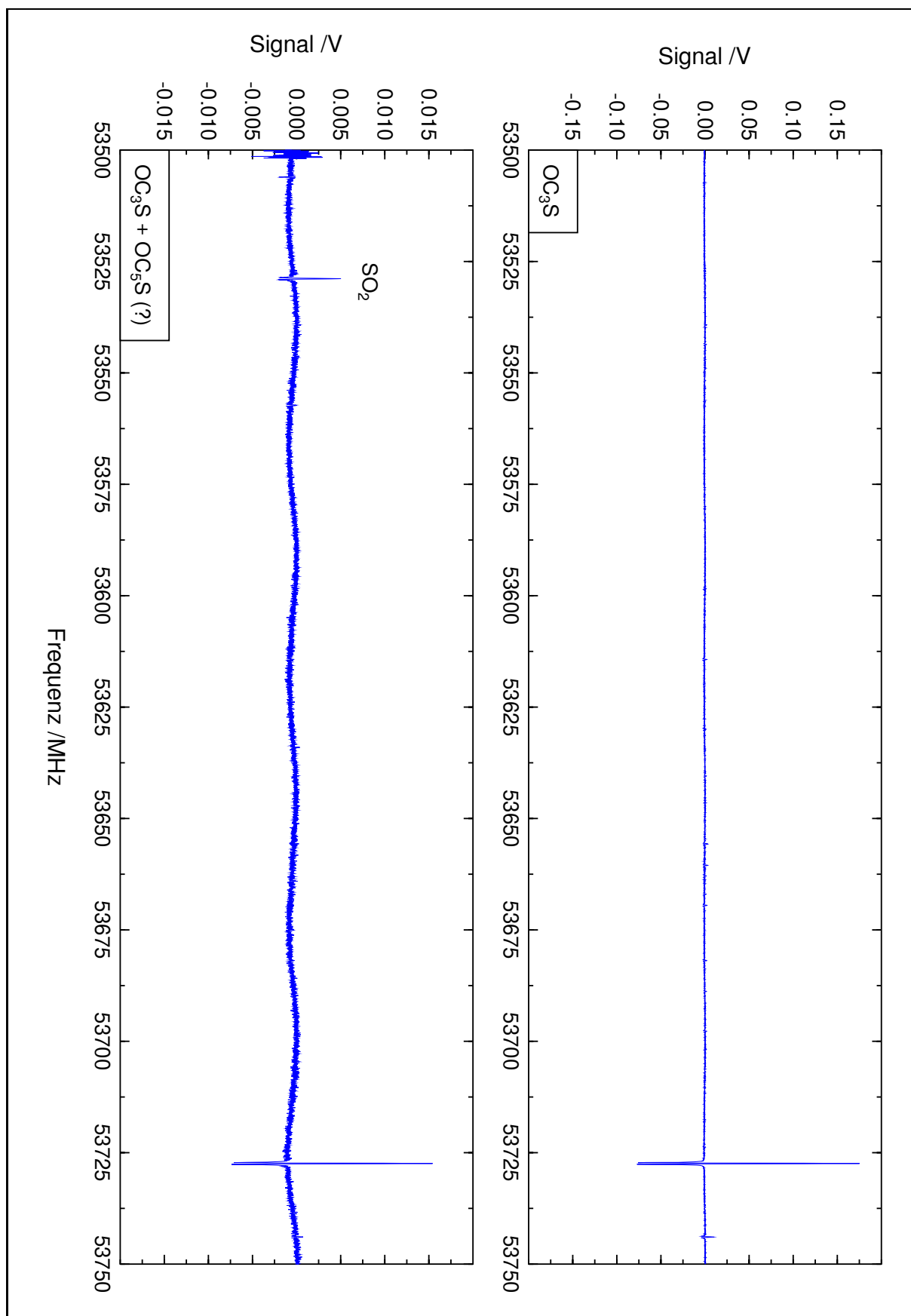


Abbildung 11.3 Spektrum der Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure (unten) und des 4,5,9,10-Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien (oben) zwischen 53.50 und 53.75 GHz.

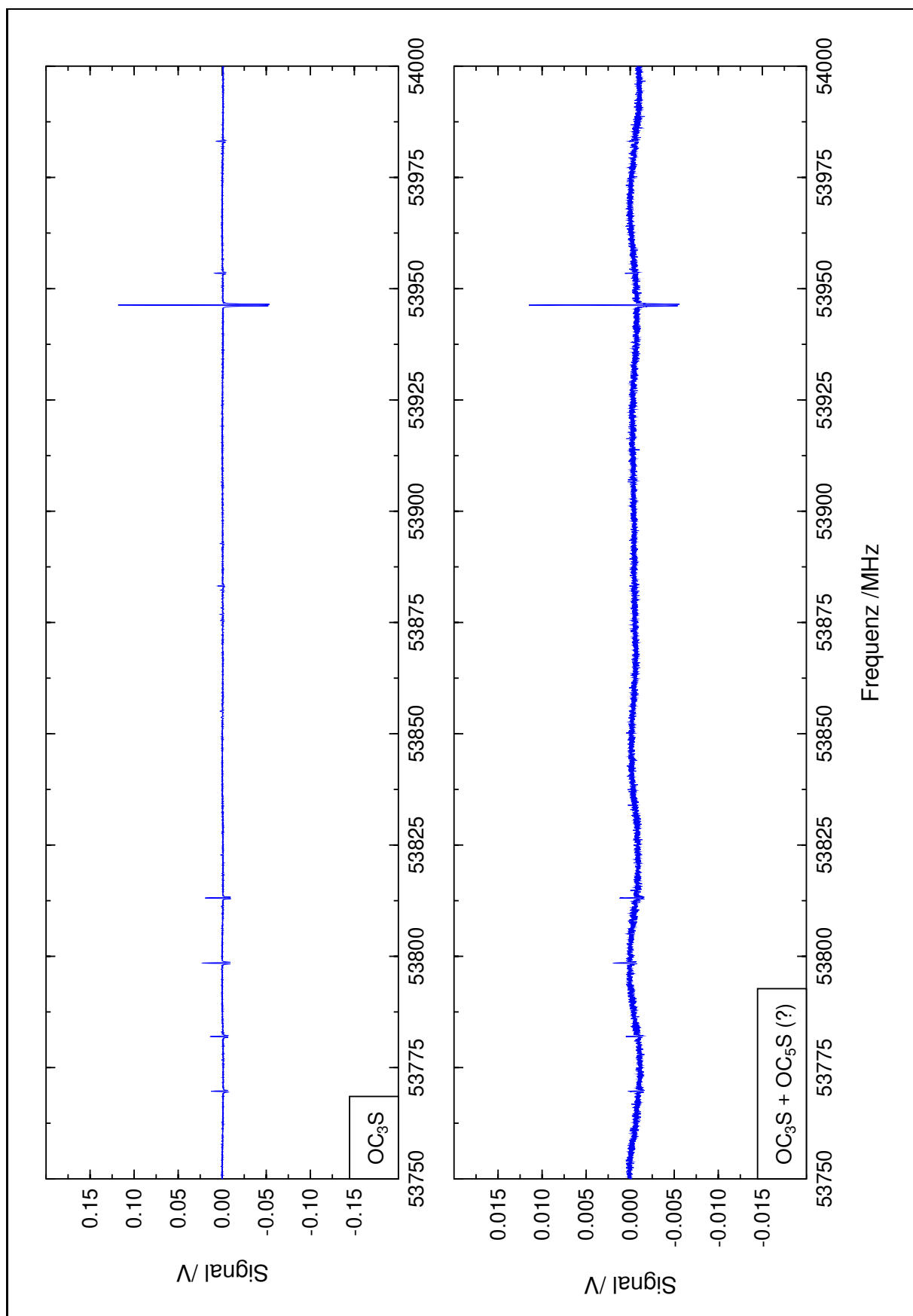


Abbildung 11.4 Spektrum der Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure (unten) und des 4,5,9,10-Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien (oben) zwischen 53.75 und 54.00 GHz.

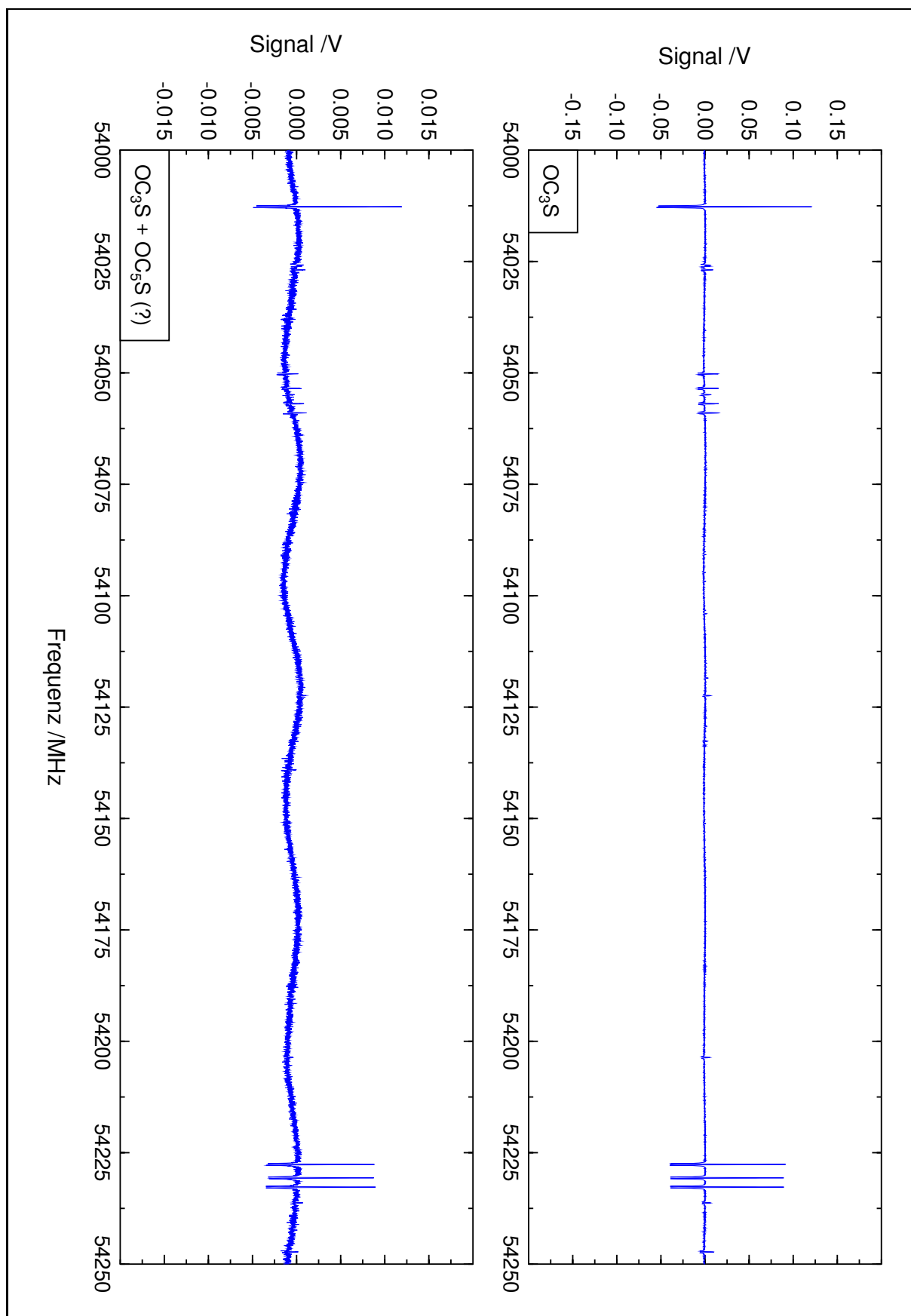


Abbildung 11.5 Spektrum der Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure (unten) und des 4,5,9,10-Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien (oben) zwischen 54.00 und 54.25 GHz.

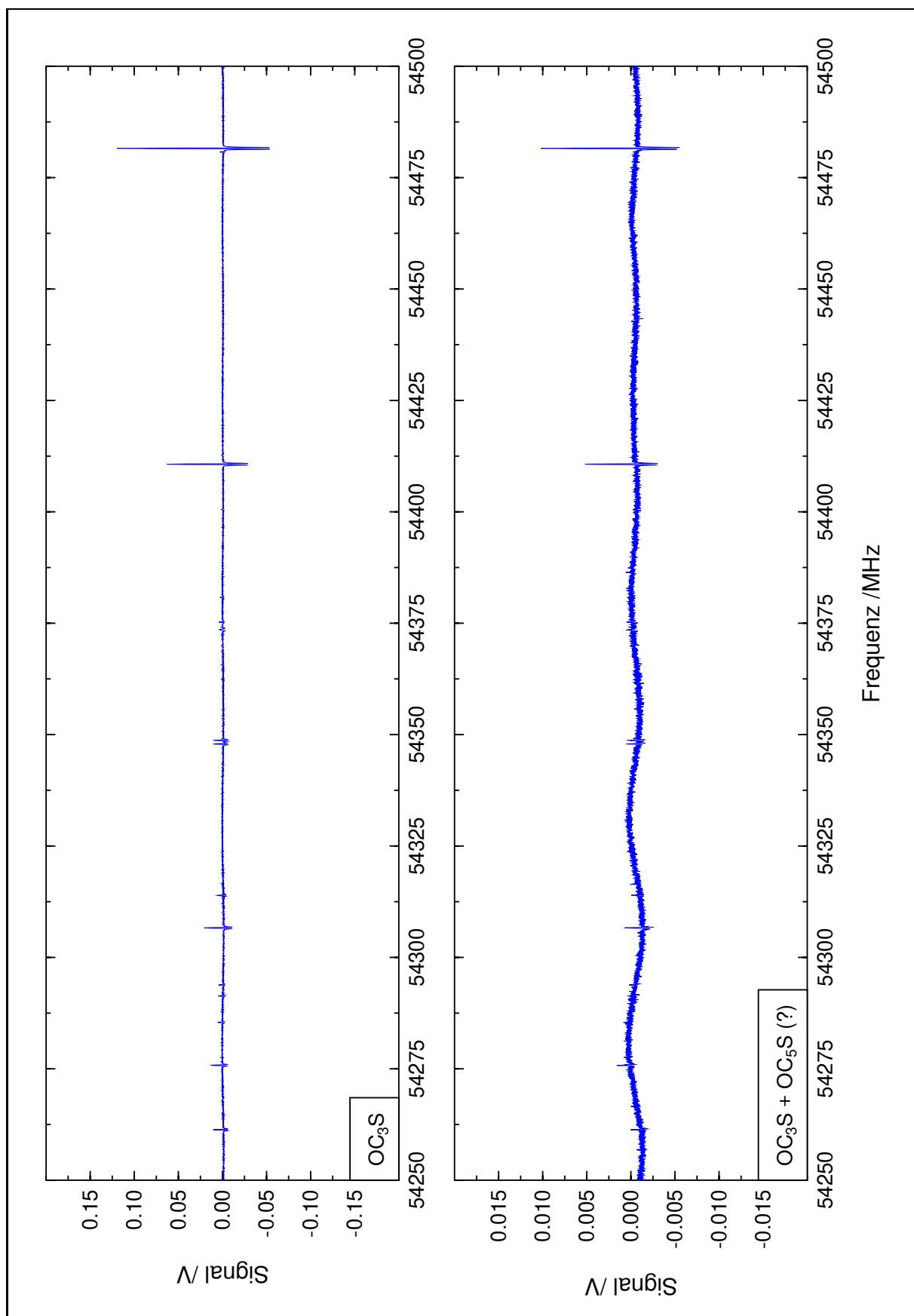


Abbildung 11.6 Spektrum der Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure (unten) und des 4,5,9,10-Tetraoxo-2,7-dithiatriacyclo[6.2.0. 0^3_6]deca-1(8),3(6)-dien (oben) zwischen 54.25 und 54.50 GHz.

ben von SCHROT eines der wesentlichen Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure ist [2, 3]. Bemerkenswert ist, daß die optimale Pyrolysetemperatur mit 720 °C doch erheblich über der für Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien gefundenen Pyrolysetemperatur lag.

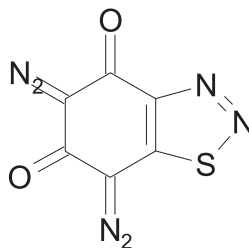
11.3.3 Resultate der Untersuchung

In Abbildung 11.1 bis 11.6 sind die aus beiden Experimenten erhaltenen Spektren in ihrer ursprünglichen Form einander gegenübergestellt. Auffällig ist, daß fast sämtliche im Spektrum der Pyrolyseprodukte des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure beobachteten Übergänge auch im Spektrum der Pyrolyseprodukte von Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien auftreten und damit 3-Thioxopropadien-1-on OC₃S zuzuordnen sind, wobei allerdings die Intensität der Signale um etwa eine Größenordnung geringer ist. Demhingegen lassen sich keinerlei Übergänge erkennen, die 5-Thioxopentatetraen-1-on OC₅S zugeordnet werden könnten.

Ist also die bei der Pyrolyse des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure gebildete Menge an 3-Thioxopropadien-1-on OC₃S bereits vergleichsweise gering, so ist offenbar die gebildete Menge an 5-Thioxopentatetraen-1-on OC₅S nochmals deutlich geringer. Weiterhin resultieren die kleine Rotationskonstante dieses Moleküls und eine Vielzahl tiefliegender Schwingungen in einer erheblich größeren Anzahl thermisch populierter Niveaus, und damit sind individuelle Rotationsübergänge von OC₅S trotz vergleichbarer Dipolmomente erheblich intensitätsschwächer als individuelle Rotationsübergänge von OC₃S. Beides zusammen führte dazu, daß letzten Endes keine verwertbaren Signale von OC₅S mehr erhalten werden konnten. Angemerkt sei in diesem Zusammenhang noch, daß auf BLYP/cc-pVTZ -Niveau für OC₅S ein Dipolmoment von 0.7189 D berechnet wurde, für OC₃S ein solches von 0.6840 D. Experimentell wurde bereits 1981 von M. WINNEWISSE und PEAU für OC₃S ein Dipolmoment von 0.6621 (5) D bestimmt [8].

Möglicherweise hätten auch unter diesen Bedingungen im Frequenzbereich um 145 GHz noch einige Rotationsübergänge von OC₅S beobachtet werden können, jedoch wären diese für sich alleine wie bereits dargelegt nur schwierig zu interpretieren und nur mit großen Unsicherheiten zu analysieren gewesen. In keinem Fall hätten die so zugänglichen Informationen ausgereicht, um den eingangs formulierten Zielen der Untersuchung, einer Strukturbestimmung sowie der Charakterisierung der Termschemata der niedrigliegenden Schwingungen gerecht zu werden.

Der einzig wirklich erfolgversprechende Ansatzpunkt zur Verbesserung des Experiments liegt sicherlich in der Pyrolyse selbst. Das Hauptproblem besteht offenbar darin, daß zur Pyrolyse des Dithioanhydrids der Thiophentetracarbonsäure eine zu hohe Temperatur notwendig ist, so daß sich einmal gebildete Heterokumulene noch in der Pyrolysezone zu einem großen Teil wieder zersetzen. Mit anderen Worten, das Dithioanhydrid der Thiophentetracarbonsäure ist thermisch nicht oder nur unwesentlich labiler als die gesuchten Heterokumulene. Unter dieser Voraussetzung ist nicht davon auszugehen, daß eine Veränderung der Pyrolysebedingungen eine drastische Verbesserung gebracht hätte. Vielmehr wäre es von Bedeutung, einen geeigneteren Vorläufer zu finden, der sich bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen pyrolysieren läßt, wie das etwa für Tetraoxo-2,7-dithiatricyclo[6.2.0.0^{3,6}]deca-1(8),3(6)-dien, den gängigen Pyrolysevorläufer für OC₃S, der Fall ist. Ein denkbarer Kandidat wäre das nachstehend abgebildete Phloroglucin-Derivat, ein Analogon des gängigen Pyrolysevorläufers für OC₅O, der 1988 von MAIER *et al.* eingeführt worden ist [9].



Eine systematische Suche nach anderen Vorläufern hätte jedoch den Rahmen der vorliegenden Arbeit gesprengt.

11.4 Literaturverzeichnis

- [1] D. SÜLZLE AND H. SCHWARZ, **Experimental Evidence for the Existence of Polycarbon Oxide Sulfides $O(C_n)S$ ($n = 3 - 5$) in the Gas Phase**, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 48–51 (1991).
- [2] G. MAIER, J. SCHROT UND H. P. REISENAUER, **C_5OS (5-Thioxo-1,2,3,4-pentatetraen-1-on) - Darstellung und spektroskopische Eigenschaften**, *Chem. Ber.* **124**, 2613–2616 (1991).
- [3] J. SCHROT, **Neue Sulfide des Kohlenstoffs**, *Dissertation*, Justus-Liebig-Universität, Gießen (1992).
- [4] O. SCHERER UND F. KLUGE, **Synthese von Dichlormaleinsäure-thioanhydrid und dessen Einsatz für die Synthese der Thiophentetracarbonsäure**, *Chem. Ber.* **99**, 1973–1983 (1966).
- [5] H.-D. SCHARF UND A. WITTIG, **Notiz über die Darstellung der Dihalogenmaleinsäurethioanhydride (Cl, Br, J)**, *Chem. Ber.* **106**, 1707–1708 (1973).
- [6] E. J. GEERING, **U.S. 2900394**, *Hooker Chemical Corp.* (1959).
- [7] H. L. COONRADT, H. D. HARTOUGH, AND H. D. NORRIS, **The Chlorination of Thiophene III. Influence of Catalysts in the Exhaustive Chlorination of Thiophene**, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 163–165 (1952).
- [8] M. WINNEWISSE AND E. W. PEAU, **The Vibrational Energy Manifold of the Lowest-Lying Bending Mode auf Tricarbon Oxide Sulfide, $O=C=C=C=S$, as Determined by Relative Intensity Measurements**, *Chem. Phys.* **71**, 377–387 (1982).
- [9] G. MAIER, H. P. REISENAUER, U. SCHÄFER, UND H. BALLI, **C_5O_2 (1,2,3,4-Pentatetraen-1,5-dion), ein neues Oxid des Kohlenstoffs**, *Angew. Chem.* **100**, 590–592 (1988).

Kapitel 12

THEORETISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR QUASILINEARITÄT

Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln eingehend dargelegt wurde, daß es sich sowohl beim Bromfulminat BrCNO als auch beim Chlorfulminat ClCNO jeweils um hochgradig quasilineare Moleküle mit einer extrem anharmonischen XCN-Knickschwingung handelt, wohingegen Cyano-fulminat NCCNO ein im wesentlichen lineares Molekül mit einer nur noch leicht anharmonischen CCN-Knickschwingung ist, soll im letzten Kapitel der vorliegenden Dissertation nunmehr noch kurz auf den chemischen Hintergrund der Quasilinearität eingegangen werden.

Hierzu sollen zunächst sämtliche empirischen Befunde zusammengestellt und nochmals näher ausgearbeitet werden. In den darauffolgenden Abschnitten werden dann die Ergebnisse einiger *ab initio*-Berechnungen zunächst in Hinblick auf das Stammolekül HCNO, später dann auch in Hinblick auf substituierte Fulminate XCNO diskutiert.

12.1 Empirische Befunde

Wie bereits eingangs in Kapitel 1 dargelegt, wurde 1975 von YAMADA und M. WINNEWISSER zur Quantifizierung von Quasilinearität ein vibratorischer Parameter γ definiert als Quotient des Termwerts des tiefsten Subzustands mit $|k| = 1$ der anharmonischen Knickschwingung durch den Termwert des tiefsten angeregten Subzustands mit $|k| = 0$ dieser Knickschwingung [1]. In der Terminologie eines linearen Moleküls ist also:

$$\gamma = \frac{E(\nu_t^1)}{E(2\nu_t^0)}, \quad (12.1)$$

und damit findet man wie in Abbildung 1.1 gezeigt für lineare Moleküle $\gamma = \frac{1}{2}$ und für gewinkelte Moleküle $\gamma \approx 0$. Um zu einer bequemerem Skalierung zu gelangen, führten die Autoren ferner einen vibratorischen Quasilinearitätsparameter γ_0 ein nach:

$$\gamma_0 = 1 - 4\gamma, \quad (12.2)$$

der sich zwischen -1 für lineare Moleküle und $+1$ für gewinkelte Moleküle bewegt.

Weiterhin wurde in Kapitel 8 im Zusammenhang mit der Abschätzung des Ursprungs ω_{t1} der Fundamentalbande, des Termwerts $E(\nu_t^1)$ des ersten angeregten Zustands einer formal zwei-

dimensionalen Knickschwingung ein Vorfaktor f definiert gemäß:

$$f = \frac{\omega_{t1} q_{t1}}{B_0^2} \equiv \frac{E(\nu_t^1) q_{t1}}{B_0^2}, \quad (12.3)$$

wobei q_{t1} die l -Typ-Verdopplungskonstante im ersten angeregten Zustand dieser Knickschwingung bezeichnet und B_0 die Rotationskonstante im Schwingungsgrundzustand. Wie dort gezeigt, erhält man für den Fundamentalübergang einer tiefliegenden Knickschwingung in einem linearen Molekül $f = 2$, für den ersten b -Typ-Rotationsübergang in einem gewinkelten Molekül vom Typ des fast prolates Kreisel hingegen $f \approx \frac{1}{2}$. Auf dieser Grundlage läßt sich nun ein weiterer Quasilinearitätsparameter f_0 definieren als:

$$f_0 = \frac{5}{3} - \frac{4}{3} f, \quad (12.4)$$

so daß f_0 wie γ_0 zwischen -1 für lineare Moleküle und $+1$ für gewinkelte Moleküle schwankt.

Schließlich soll hier noch ein rotatorischer Parameter λ als Quotient aus der l -Typ-Verdopplungskonstante q_{t3} im dritten angeregten Zustand einer formal zweidimensionalen Knickschwingung durch die l -Typ-Verdopplungskonstante q_{t1} im ersten angeregten Zustand der betreffenden Knickschwingung eingeführt werden:

$$\lambda = \frac{q_{t3}}{q_{t1}}, \quad (12.5)$$

womit man wie in Kapitel 6 angesprochen und zuerst in Abbildung 6.13 illustriert für lineare Moleküle $\lambda = 1$ erhält, für gewinkelte Moleküle hingegen $\lambda \approx \frac{1}{2}$. Zweckmäßigerweise wird auch hier ein rotatorischer Quasilinearitätsparameter λ_0 definiert, der mit

$$\lambda_0 = 3 - 4\lambda \quad (12.6)$$

wieder den Wert -1 für lineare Moleküle und den Wert $+1$ für gewinkelte Moleküle annimmt.

In Tabelle 12.1 sind nun die verschiedenen Parameter für eine Reihe von linearen, quasilinearen sowie gewinkelten Kettenmolekülen gegenübergestellt, wobei die fraglichen Knickschwingungen

Tabelle 12.1 Quasilinearitätsparameter für lineare, quasilineare und gewinkelte Kettenmoleküle.

	γ	γ_0	f	f_0	λ	λ_0	Quelle
OCCCS	0.503 68	-1.014 72	2.038 49	-1.051 32	1.010 53	-1.042 13	[2]
NCCNO	0.484 74	-0.938 96	1.959 86	-0.946 48	0.935 35	-0.741 41	diese Arbeit
HCNO	0.414 35	-0.657 41	1.771 95	-0.695 93	0.782 11	-0.128 45	[3, 4]
OCCCO	0.300 75	-0.202 99	1.307 34	-0.076 45	0.638 86	0.444 58	[5]
⁷⁹ BrCNO	0.159 41	0.362 36	0.875 48	0.499 36	0.552 78	0.788 86	diese Arbeit
³⁵ ClCNO	0.145 96	0.416 14	0.840 95	0.545 40	0.543 62	0.825 50	diese Arbeit
HNCS	0.074 61	0.701 54	0.717 50	0.710 00	0.391 57	1.443 72	[6]
HNCO	0.038 73	0.845 08	0.598 79	0.868 28	0.454 85	1.180 60	[6]
HNNN	0.015 67	0.937 31	0.530 22	0.959 71	0.361 *	1.552 *	[7, 8]

* Zufällige Resonanz. Siehe Text.

jeweils durch Fettdruck hervorgehoben sind. Neben den schon oben angesprochenen Fulminaten NCCNO, HCNO, BrCNO und ClCNO sind hier zusätzlich auch die Heterokumulene OC₃S und

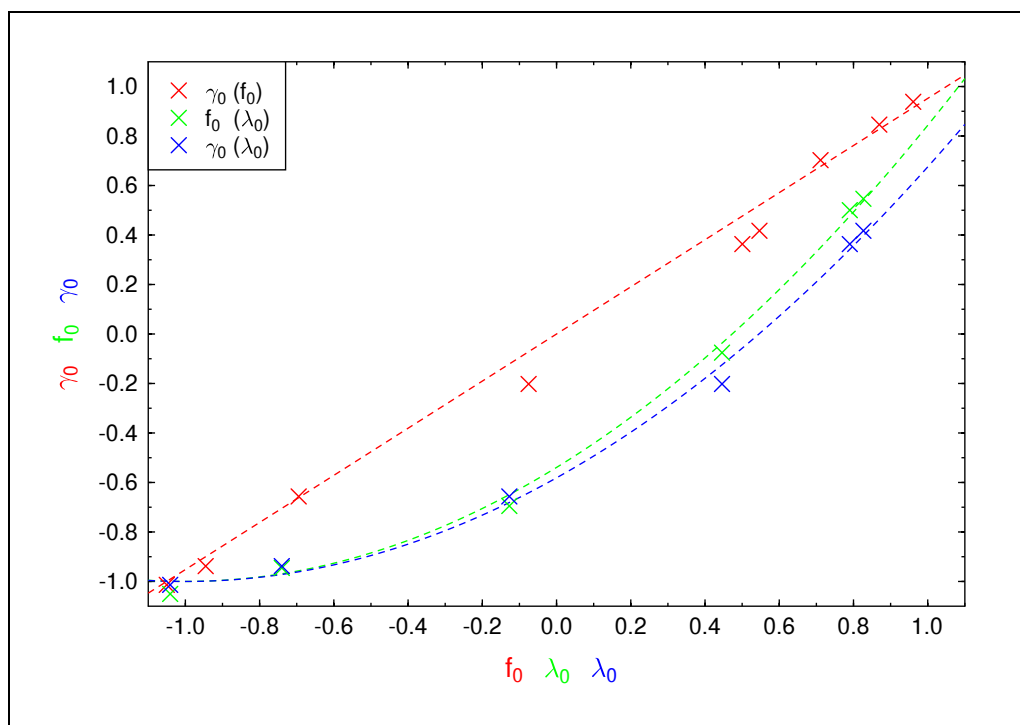


Abbildung 12.1 Zusammenhang zwischen den Quasilinearitätsparametern γ_0 , f_0 und λ_0 . Die drei gestrichelten Linien repräsentieren das jeweils angepasste Polynom.

OC₃O sowie die Imine HNCS, HNCN und HNNN berücksichtigt.

Anhand von Tabelle 12.1 läßt sich tatsächlich wie erhofft ein weitgehend paralleler Gang der Quasilinearitätsparameter γ_0 , f_0 und λ_0 feststellen, einzig für die im wesentlichen gewinkelten Moleküle HNCS und HNCN sowie für das regulär gewinkelte Molekül HNNN zeigt λ_0 ein abweichendes Verhalten. Im letztgenannten Fall mag diese Abweichung im wesentlichen der starken Störung der höheren Subzustände durch zufällige Resonanzen zuzuschreiben sein¹, in der Terminologie eines gewinkelten Moleküls insbesondere der Störung der $k_a = 1$ -Subzustände des ersten angeregten Zustands der HNN-Knickschwingung ν_3 , die in der Terminologie eines linearen Moleküls den Subzuständen $(3\nu_4^1)^{1e/f}$ entsprechen. In den beiden erstgenannten Fällen tritt jedoch ein prinzipielles Problem zu Tage: Geht man von einem regulär gewinkelten Molekül, von einer hohen Barriere zur Linearität aus und erniedrigt diese Barriere sukzessive, so gilt für die Aufspaltung der $|k| = 1$ -Niveaus zunächst weiterhin in guter Näherung Gleichung (3.106). Indem die effektive Geometrie des Moleküls jetzt aber mit zunehmender Anregung der Knickschwingung immer linearer wird, wird mit zunehmender Anregung der Knickschwingung auch die Aufspaltung der $|k| = 1$ -Niveaus kleiner. Folglich wird der Parameter λ bei einer mäßigen Barriere zur Linearität deutlich kleiner als $\frac{1}{2}$, und λ_0 entsprechend erheblich größer als +1. Dieser Trend kehrt sich erst bei kleineren Barrieren zur Linearität um, wenn Gleichung (3.106) in Gleichung (3.109) übergeht. Anders als γ_0 und f_0 ist λ_0 also keine monotone Funktion der Barriere zur Linearität, und mithin eignet sich λ_0 nur für regulär lineare bis hochgradig quasilineare Moleküle, nicht aber für im wesentlichen gewinkelte Moleküle.

Die wechselseitige Abhängigkeit der verschiedenen Quasilinearitätsparameter ist graphisch in Abbildung 12.1 dargestellt. Demnach entsprechen die Werte für γ_0 nahezu denjenigen für f_0 ,

¹In diesem Zusammenhang sei hier auf Abbildung 3.2 verwiesen.

und quantitativ erhält man:

$$\gamma_0 = 0.952 (32) \cdot f_0 . \quad (12.7)$$

Demhingegen hängt f_0 für regulär lineare bis hochgradig quasilineare Moleküle näherungsweise quadratisch von λ_0 ab:

$$f_0 = -1 + 0.4608 (76) \cdot (\lambda_0 + 1)^2 , \quad (12.8)$$

und für den Zusammenhang von γ_0 mit f_0 findet man entsprechend:

$$\gamma_0 = -1 + 0.4188 (82) \cdot (\lambda_0 + 1)^2 . \quad (12.9)$$

Die Standardabweichung σ liegt für die erste Gleichung bei 0.07, für die zweite und die dritte Gleichung sogar nur bei 0.04. Nimmt man im wesentlichen gewinkelte Moleküle aus, so ermöglichen also die beiden letztgenannten Gleichungen insbesondere, aus dem rotatorischen Quasilinearitätsparameter λ_0 zu zuverlässigen Abschätzungen für den Quasilinearitätsparameter f_0 und den vibratorischen Quasilinearitätsparameter γ_0 zu gelangen. Das aber bedeutet in der Terminologie eines linearen Moleküls nichts anderes, als daß sich nunmehr aus der alleinigen Kenntnis des reinen Rotationsspektrums eines quasilinearen Moleküls ein zuverlässiger Termwert sowohl für die Subzustände $(\nu_t^1)^{1e/f}$ als auch für den Subzustand $(2\nu_t^0)^{0e}$ der anharmonischen Knickschwingung ableiten läßt², ohne daß hierfür relative Intensitäten mit allen daraus erwachsenden Problemen herangezogen werden müßten.

Betrachtet man die einzelnen Moleküle in Tabelle 12.1 etwas genauer, so fällt auf, daß die aufgeführten Imine HNY, bei denen die anharmonische Knickschwingung um ein zentrales Stickstoff-Atom erfolgt, allesamt „gewinkelter“ sind als die Heterokumulene OCCY und die Fulminate XCNO, bei denen die anharmonische Knickschwingung um ein zentrales Kohlenstoff-Atom erfolgt. Offenbar ist also die effektive Barriere zur Linearität für eine Knickschwingung um ein zentrales Stickstoff-Atom tendenziell deutlich höher als die effektive Barriere zur Linearität für eine Knickschwingung um ein zentrales Kohlenstoff-Atom³. Ferner erhöht sich diese Barriere bei den Fulminaten XCNO in der Reihenfolge $\text{NC} \ll \text{H} \ll \text{Br} < \text{Cl}$, und Entsprechendes gilt für die Heterokumulene OCCY und die Imine HNY in der Reihenfolge $\text{CS} \ll \text{CO} \ll \text{NN}$. Diese Reihenfolgen spiegeln nun aber ganz offensichtlich die π -Donor/ π -Akzeptor-Eigenschaften der einzelnen Substituenten wider.

Für die folgenden bindungstheoretischen Betrachtungen ist nun jeweils nicht mehr von der effektiven Barriere zur Linearität im Grundzustand der anderen Normalschwingungen auszugehen, in der noch kleine Beiträge der Grundschwingungsenergien enthalten sind, sondern vielmehr von der geringfügig abweichenden Barriere zur Linearität im Gleichgewichtszustand der anderen Normalschwingungen. Diese Barriere ist nun aber nach der Eingangsvoraussetzung in Kapitel 1 nichts anderes als die Barriere zur Linearität des gesamten Moleküls auf der jeweiligen Energiehyperfläche.

Als Einstieg in die weitere Diskussion sei hier auf eine 1960 von BENT aufgestellte Regel verwiesen, nach der elektronegative Substituenten im VB-Modell bevorzugt über Hybridorbitale

²Einschränkend sei angemerkt, daß sich sicherlich auch „pathologische“ Fälle finden lassen werden, in denen Gleichung (12.8) und (12.9) etwa aufgrund sehr ausgeprägt nichtstarrer Verhaltens nur schlecht erfüllt sind.

³Strenggenommen gehen in die Quasilinearitätsparameter neben den unterschiedlichen Barrieren zur Linearität auch die unterschiedlichen reduzierten Massen ein, die Gültigkeit obiger Aussagen bleibt davon aber unbeschadet.

mit hohem p -Charakter gebunden werden, elektropositive Substituenten hingegen bevorzugt über Hybridorbitale mit hohem s -Charakter [9]. Diese zunächst rein empirisch abgeleitete Regel läßt sich nach einer kurz darauf erschienenen Arbeit von HINZE und JAFFÉ so verstehen, daß mit zunehmendem s -Charakter die effektive Elektronegativität eines Hybridorbitals deutlich ansteigt [10]. Insbesondere folgt aus der Regel von BENT, daß ein freies Elektronenpaar bevorzugt ein Orbital mit hohem s -Charakter besetzen sollte. Dieses Konzept läßt sich scheinbar auch auf ausgedehnte π -Elektronen-Systeme übertragen: Je höher das Gewicht derjenigen Resonanzstrukturen ist, in denen ein p -Orbital von einem freien Elektronenpaar besetzt ist, je höher also die π -Elektronen-Dichte in einem p -Orbital ist, desto ungünstiger wird die planare Anordnung gegenüber einer nichtplanaren Anordnung, in der das betreffende p -Orbital zu einem Hybridorbital mit merklichem s -Charakter wird.

Auf der Grundlage dieser Erweiterung der BENTschen Regel lassen sich nunmehr die oben beschriebenen experimentellen Befunde dergestalt interpretieren, daß die Barriere zur Linearität von der π -Elektronen-Dichte am Zentralatom der anharmonischen Knickschwingung abhängt: Ist das Zentralatom in der linearen Anordnung von bis zu zwei π -Elektronen umgeben, so stellt die lineare Anordnung ein Potentialminimum dar. Je deutlicher die π -Elektronen-Dichte in der linearen Anordnung den Wert von zwei übersteigt, desto günstiger wird eine zunehmend gewinkelte Anordnung, in der eines der beiden p -Orbitale in ein Hybridorbital mit zunehmendem s -Charakter übergeht, desto höher wird die Barriere zur Linearität. Ist das Zentralatom in der linearen Anordnung schließlich von drei π -Elektronen umgeben, so stellt die lineare Anordnung ein ausgeprägtes Potentialmaximum dar. Dieses Modell erklärt unmittelbar, warum die Imine HNY tendenziell „gewinkelter“ sind als die Heterokumulene OCCY und die Fulminate XCNO, und es erklärt gleichzeitig auch den Einfluß der Substituenten am Zentralatom.

12.2 Das Stammsystem HCNO

Um das soeben vorgestellte Modell zu verifizieren, wurden mit dem ursprünglich von POPLE und Mitarbeitern entwickelten Programm Gaussian94⁴ eine Reihe von *ab initio*-Berechnungen zu den vier isoelektronischen Molekülen HNNN, HNCO, HCNO und HCCF durchgeführt und ausgewertet. Besondere Bedeutung kam hierbei der Frage zu, ob die Barriere zur Linearität für die Knallsäure HCNO, die Barriere zur Linearität im HCN-Knickschwingungspotential tatsächlich auf eine deutlich erhöhte π -Elektronen-Dichte am Kohlenstoff-Atom zurückzuführen ist. Konkret wurde zunächst für jedes der vier genannten Moleküle eine lineare Geometrie optimiert und die Ladungsverteilung insbesondere in Hinblick auf die π -Elektronen-Dichte untersucht. Weiterhin wurde eine gewinkelte Geometrie optimiert, also die Gleichgewichts-Geometrie bestimmt, und die resultierende Barriere zur Linearität ermittelt. Im Fall des Fluoracetylens HCCF, für das die Gleichgewichts-Geometrie eine lineare Geometrie ist, wurde zu Vergleichszwecken eine gewinkelte Geometrie dergestalt bestimmt, daß der HCC-Winkel auf demjenigen Wert festgehalten wurde, der für den HCN-Winkel in der Knallsäure HCNO gefunden wurde.

Um möglichst genaue Geometrien und Barrieren zur Linearität zu erhalten, wäre sicherlich das CCSD(T)-Verfahren mit einem hinreichend großen Basissatz am geeignetsten gewesen [11, 12], aus praktischen Erwägungen wurde hier jedoch dem etwas ungenaueren QCISD(T)-Verfahren der Vorzug gegeben. Dieses ist zwar wie bereits in Kapitel 2 angedeutet in der theoretischen

⁴Gaussian94, Revision D

Formulierung nur geringfügig vereinfacht, hat sich jedoch bei ersten Testrechnungen mit dem Programm Gaussian94 als deutlich effizienter erwiesen. Dieser Umstand läßt sich nun wie folgt verstehen: Bei beiden Verfahren wird zunächst eine iterative Prozedur, eine CCSD- oder QCISD-Berechnung ausgeführt, in der ausgehend von unabhängigen Einfach- und Zweifach-Anregungen auch höhere, zusammengesetzte Anregungen berücksichtigt werden. Anschließend werden die Beiträge unabhängiger Dreifach-Anregungen durch Störungsrechnung erfaßt. Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Verfahren besteht nun darin, daß in einer QCISD-Berechnung im Gegensatz zu einer CCSD-Berechnung keine zusammengesetzten Dreifach-Anregungen berücksichtigt werden. Da aber die Integrale von Dreifach-Anregungen grundsätzlich in Auslagerungsdateien abgelegt werden [13], erfordert die iterative Prozedur beim CCSD(T)-Verfahren erheblich mehr Schreib/Lese-Vorgänge als die iterative Prozedur beim QCISD(T)-Verfahren, wodurch das QCISD(T)-Verfahren auch insgesamt merklich schneller war. Sämtliche Rechnungen wurden mit dem korrelationskonsistenten Basissatz cc-pVTZ ausgeführt, wobei immer auch die Elektronenkorrelation der Rumpfelektronen berücksichtigt wurde.

Zur Untersuchung der gesamten Elektronen-Dichte sowie in der linearen Geometrie zusätzlich insbesondere der π -Elektronen-Dichte wurde jeweils eine Populationsanalyse nach dem NPA-Verfahren (von engl. *Natural Population Analysis*) in der Formulierung REED, WEINSTOCK und WEINHOLD [14] durchgeführt, bei der die Molekülorbitale formal in die natürlichen Atomorbitale zerlegt und jedem dieser Atomorbitale eine individuelle Besetzung, eine individuelle Elektronen-Dichte zugeordnet wird. Hierzu konnte jedoch nicht von den QCISD(T)-Wellenfunktionen ausgegangen werden, da für das QCISD(T)-Verfahren keine analytischen Gradienten zur Verfügung stehen [13]. Stattdessen wurde mit den auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau bestimmten Geometrien jeweils eine Populationsanalyse auf MP2/cc-pVTZ -Niveau vorgenommen. Von den verschiedenen Verfahren, für die analytische Gradienten formuliert wurden, wurde das MP2-Verfahren deswegen ausgewählt, weil es bei hinreichend großen Basissätzen in aller Regel „zufällig“ sehr ähnliche Geometrien liefert wie das QCISD(T)-Verfahren oder das CCSD(T)-Verfahren, wohingegen das MP3-Verfahren und andere Verfahren zumeist zu deutlich abweichenden Geometrien führen [11]. Hinsichtlich der Fulminate XCNO im allgemeinen und der Knallsäure HCNO im besonderen hat das MP2-Verfahren zudem den Vorteil, daß die Barriere zur Linearität gegenüber dem QCISD(T)-Verfahren oder dem CCSD(T)-Verfahren etwas überbestimmt wird, wohingegen die Barriere vor allem mit dem HF-Verfahren, aber auch mit dem MP3-Verfahren, dem MP4SDQ-Verfahren oder dem QCISD-Verfahren erheblich unterbestimmt wird [12, 15–17].

Die für die einzelnen Moleküle erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 12.2 bis 12.5 zusammengefaßt. In sämtlichen Abbildungen sind die Atomrümpfe von Kohlenstoff-Atomen türkis, die Atomrümpfe von Stickstoff-Atomen blau und die Atomrümpfe von Sauerstoff-Atomen rot dargestellt. In schwarz sind jeweils die gesamten Elektronen-Dichten an den einzelnen Atomen angegeben, in rot für die lineare Geometrie zusätzlich die π -Elektronen-Dichten an den einzelnen Atomen. Jeweils auf der rechten Seite ist neben den auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau bestimmten Geometrien immer auch die auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau berechnete Barriere zur Linearität angegeben. In Tabelle 12.2 sind diese Barrieren den unter Beibehaltung der Geometrie auf MP2/cc-pVTZ -Niveau berechneten Barrieren gegenübergestellt. Die relative Abfolge der Barrieren zur Linearität ist auf beiden Niveaus weitestgehend vergleichbar und entspricht vollauf den experimentellen Befunden aus dem vorangegangenen Abschnitt.

Für die Stickstoffwasserstoffsäure HNNN findet man auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau eine sehr

Tabelle 12.2 Berechnete Barrieren zur Linearität für einige Kettenmoleküle.

		QCISD(T)	MP2 *
Stickstoffwasserstoffsäure	HNNN	9193.7 cm ⁻¹	7579.7 cm ⁻¹
Isocyansäure	HNCO	1743.4 cm ⁻¹	1575.2 cm ⁻¹
Knallsäure	HCNO	47.8 cm ⁻¹	157.9 cm ⁻¹
Fluoracetylen	HCCF **	-525.1 cm ⁻¹	-544.2 cm ⁻¹

* Berechnet mit den auf QCISD(T)-Niveau erhaltenen Geometrien. Siehe Text.

** HCC-Winkel auf 157.98° festgehalten. Siehe Text.

hohe Barriere zur Linearität von 9190 cm⁻¹, und tatsächlich ist in der linearen Geometrie die π -Elektronen-Dichte am relevanten Stickstoff-Atom mit 3.085 sogar deutlich höher als drei. Betrachtet man die Isocyansäure HNCO, so ist in der linearen Geometrie die π -Elektronen-Dichte am Stickstoff-Atom mit 3.051 etwas geringer als im Fall der Stickstoffwasserstoffsäure, und entsprechend findet man auch eine niedrigere Barriere zur Linearität. Etwas nachdenklich sollte schon hier allerdings stimmen, daß die Barriere bereits nur noch 1740 cm⁻¹ beträgt, obwohl die π -Elektronen-Dichte am Stickstoff-Atom immer noch merklich höher als drei ist.

Für das Kohlenstoff-Atom in der Knallsäure HCNO, für die auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau eine Barriere zur Linearität von rund 50 cm⁻¹ erhalten wurde, findet man in der linearen Geometrie zunächst erwartungsgemäß eine π -Elektronen-Dichte von etwas über zwei, genauer eine π -Elektronen-Dichte von 2.067. Andererseits findet man jedoch für das relevante Kohlenstoff-Atom im Fluoracetylen HCCF, einem linearen Molekül mit einem recht ausgeprägten Potentialminimum in der linearen Geometrie, sogar eine deutlich höhere π -Elektronen-Dichte von 2.129. Ganz offensichtlich kann also die kleine Barriere zur Linearität für die Knallsäure nicht einfach auf eine erhöhte π -Elektronen-Dichte am Kohlenstoff-Atom in der linearen Geometrie zurückgeführt werden.

Es zeigt sich nun, daß im vorangegangenen Abschnitt beim Übertragen der BENTSchen Regel von freien Elektronenpaaren auf ausgedehnte π -Elektronen-Systeme ein entscheidender Fehler gemacht wurde: Stillschweigend wurde davon ausgegangen, daß die Verteilung der Elektronen beim Übergang von der planaren in eine nichtplanare Geometrie, beim Übergang von der linearen in eine gewinkelte Geometrie unverändert bleibt. Wie Abbildung 12.3 und 12.4 zu entnehmen, ist das zwar für das Fluoracetylen HCCF im wesentlichen der Fall, keineswegs jedoch für die Knallsäure HCNO, wo in signifikantem Umfang Elektronen-Dichte vom Sauerstoff-Atom zum Kohlenstoff-Atom verschoben wird.

Vor diesem Hintergrund ist es damit naheliegend, die Barriere zur Linearität für die Knallsäure HCNO in erster Linie der mit 3.332 recht hohen π -Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom in der linearen Geometrie zuzuschreiben. Formal kann man sich den Übergang von der linearen in die gewinkelte Geometrie dann so vorstellen, daß zuerst π -Elektronen-Dichte vom Sauerstoff-Atom zum Kohlenstoff-Atom übertragen wird und danach eines der beiden p -Orbitale des Kohlenstoff-Atoms in ein Hybridorbital mit merklichem s -Charakter übergeht.

Beim Fluoracetylen HCCF findet man am Fluor-Atom in der linearen Geometrie zwar eine noch erheblich höhere π -Elektronen-Dichte von 3.827, jedoch hat ein Fluor-Atom auch eine um eins höhere Kernladung als ein Sauerstoff-Atom, womit die $2p$ -Orbitale eines Fluor-Atoms energetisch deutlich tiefer liegen als diejenigen eines Sauerstoff-Atoms. Entsprechend liegt auch wie

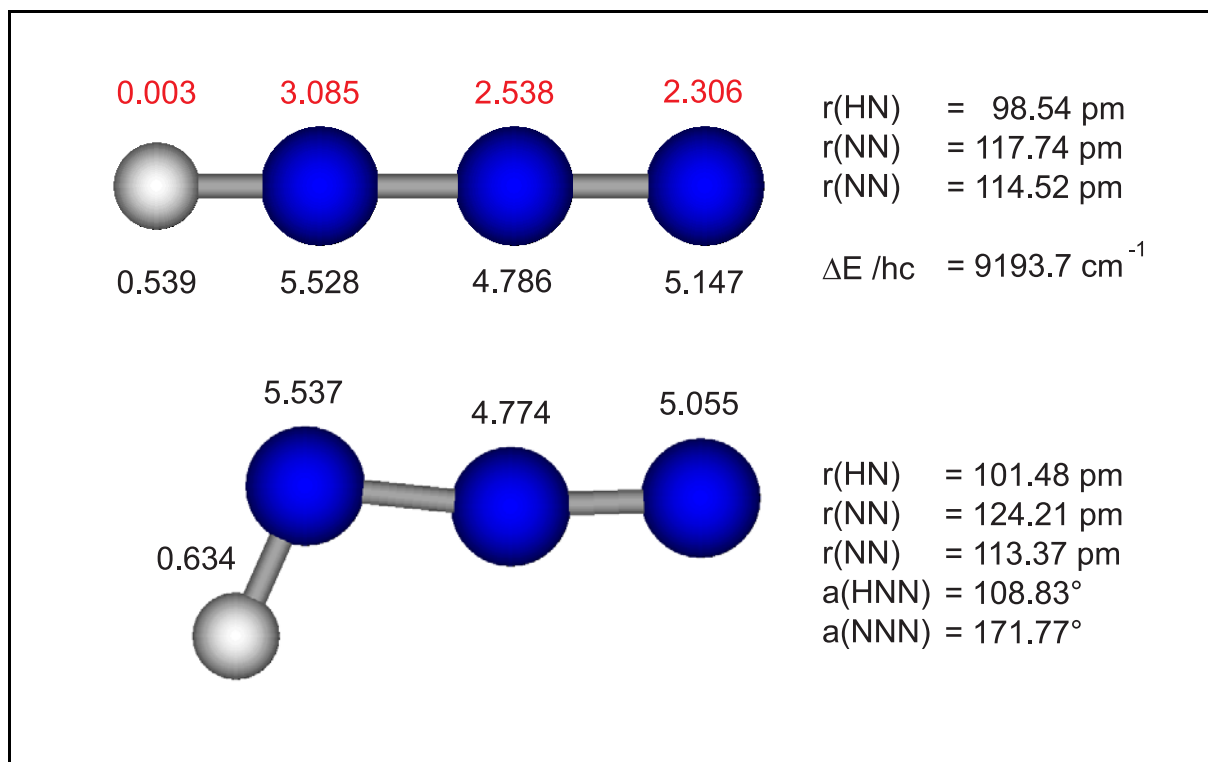


Abbildung 12.2 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für HNNN auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau (*full*). Sämtliche Elektronen-Dichten wurden auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*) berechnet, wobei jeweils in rot die π -Elektronen-Dichten und in schwarz die gesamten Elektronen-Dichten angegeben sind.

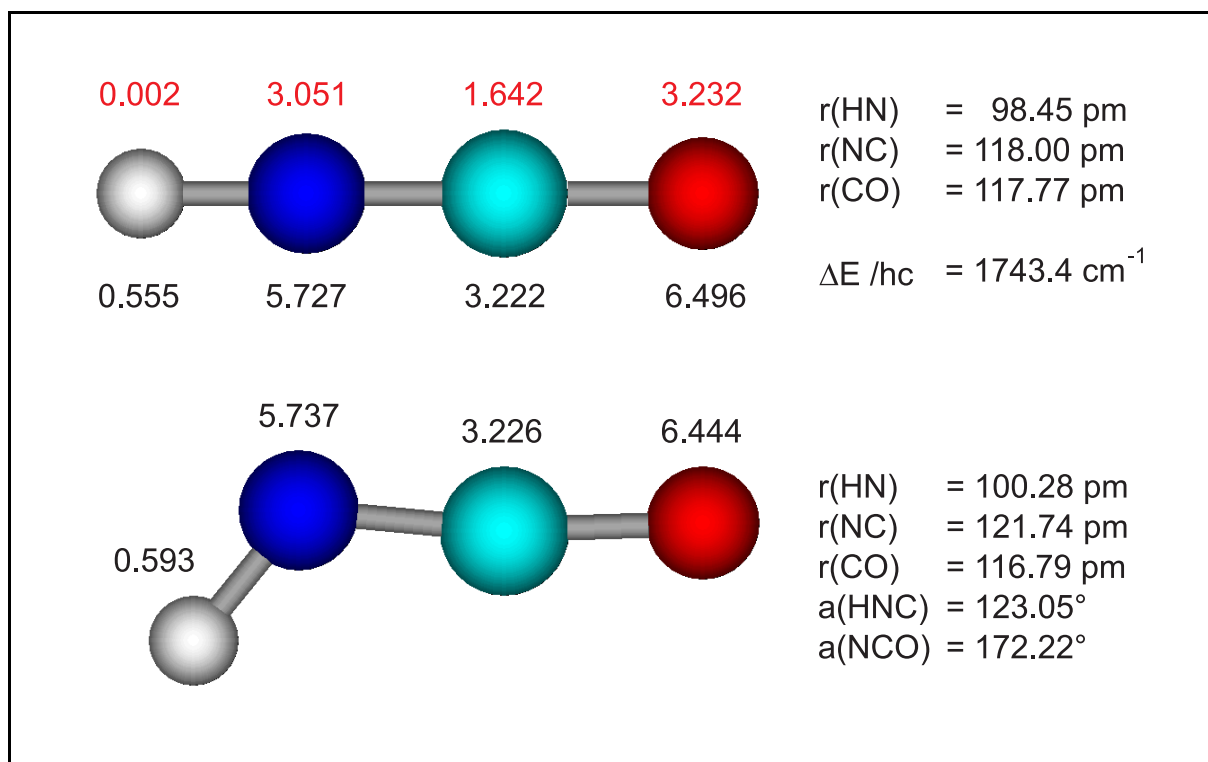


Abbildung 12.3 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für HNCO auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau (*full*). Sämtliche Elektronen-Dichten wurden auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*) berechnet, wobei jeweils in rot die π -Elektronen-Dichten und in schwarz die gesamten Elektronen-Dichten angegeben sind.

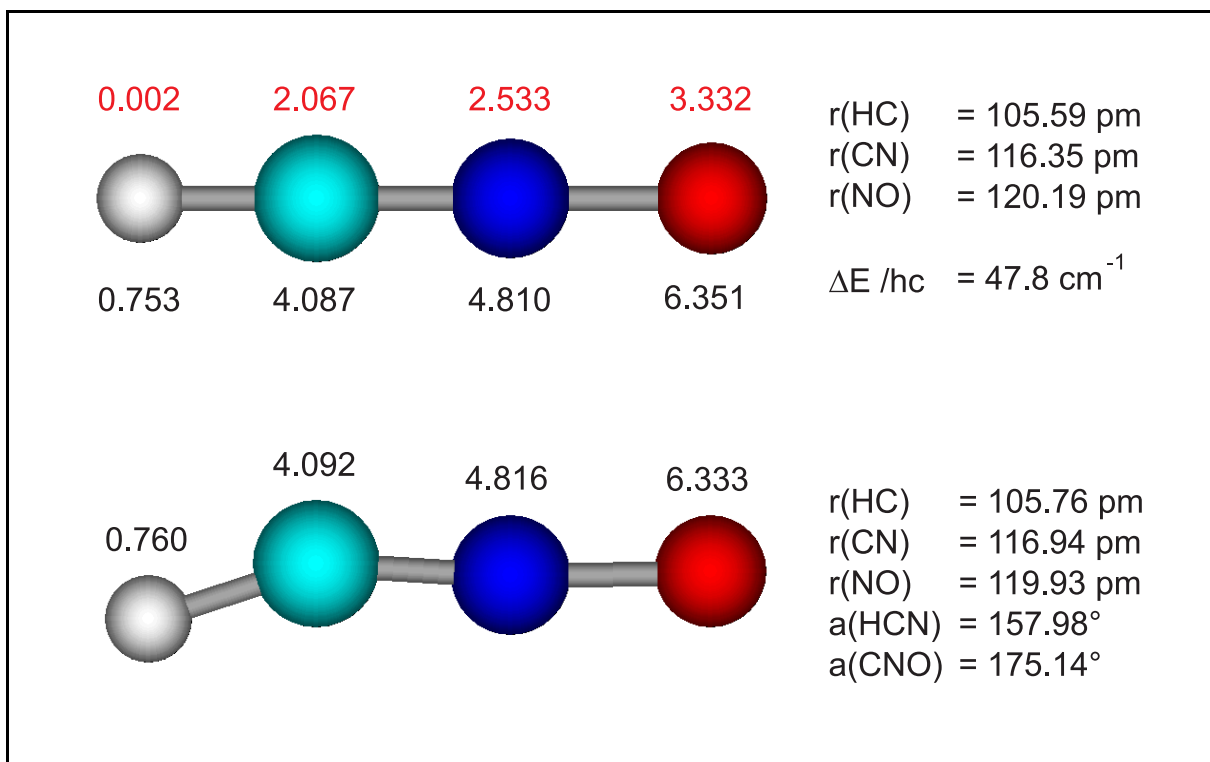


Abbildung 12.4 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für HCNO auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau (*full*). Sämtliche Elektronen-Dichten wurden auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*) berechnet, wobei jeweils in rot die π -Elektronen-Dichten und in schwarz die gesamten Elektronen-Dichten angegeben sind.

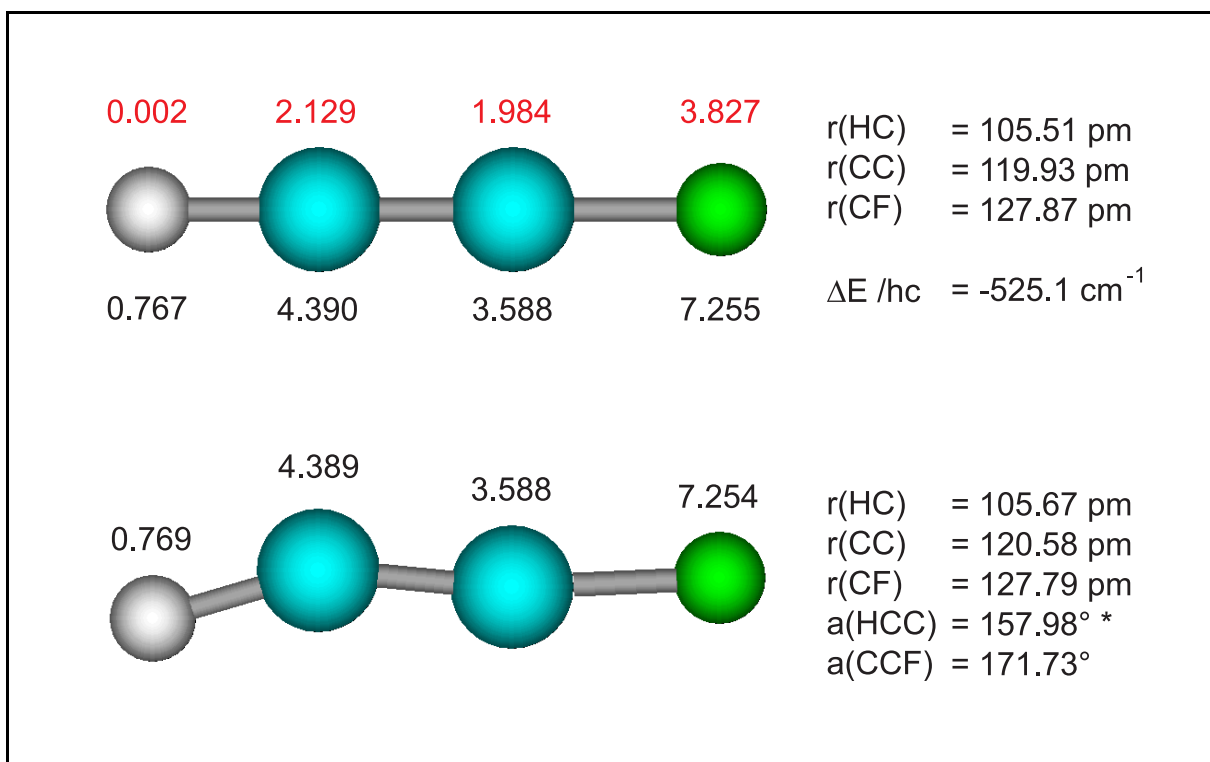


Abbildung 12.5 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für HCCF auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau (*full*). Sämtliche Elektronen-Dichten wurden auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*) berechnet, wobei jeweils in rot die π -Elektronen-Dichten und in schwarz die gesamten Elektronen-Dichten angegeben sind.

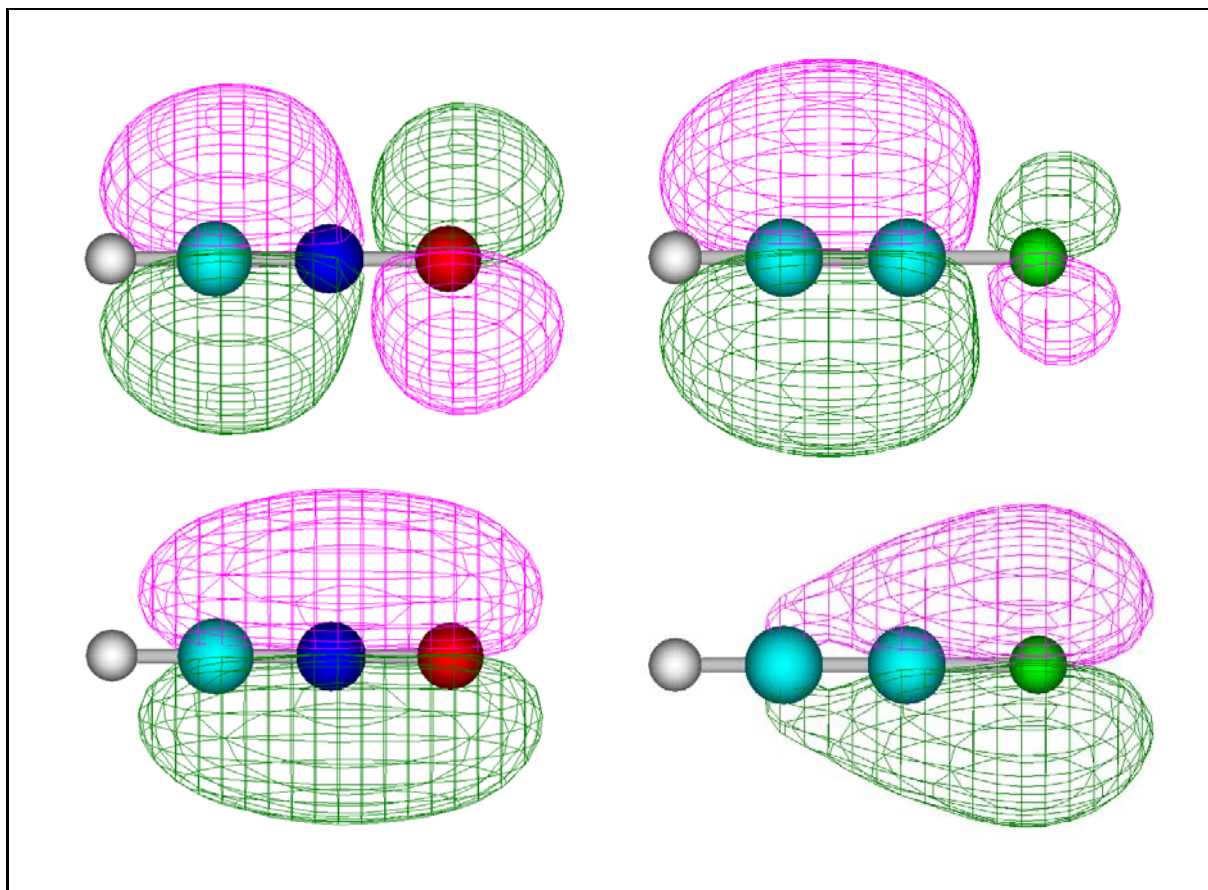


Abbildung 12.6 Besetzte π -Orbitale von HCNO (links) und HCCF (rechts). Jedes der gezeigten Molekülorbitale steht exemplarisch für ein zweifach entartetes Paar von π -Orbitalen.

in Abbildung 12.6 gezeigt beim Fluoracetylen HCCF anders als bei der Knallsäure HCNO kein gleichmäßig über alle drei Schweratome delocalisiertes π -Elektronen-System vor, sondern eher zwei getrennte π -Elektronen-Systeme, von denen eines an den beiden Kohlenstoff-Atomen, das andere hingegen am Fluor-Atom lokalisiert ist. Als Konsequenz daraus wird offensichtlich beim Fluoracetylen beim Übergang von der linearen in die gewinkelte Geometrie keine π -Elektronen-Dichte vom Fluor-Atom zum relevanten Kohlenstoff-Atom übertragen, und die π -Orbitale werden energetisch weniger stark abgesenkt.

12.3 Substituierte Systeme XCNO

Die im letzten Abschnitt erhaltenen Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß auch für substituierte Fulminate XCNO die Barriere zur Linearität maßgeblich durch die π -Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom bestimmt wird, daß also π -Donoren die Barriere zur Linearität erhöhen, weil sie die π -Elektronen-Dichte vor allem am Sauerstoff-Atom erhöhen, und daß entsprechend π -Akzeptoren die Barriere zur Linearität erniedrigen, weil sie die π -Elektronen-Dichte vor allem am Sauerstoff-Atom erniedrigen. Um dies zu überprüfen, wurden zunächst für das Fluorfulminat FCNO und das Cyanofulminat NCCNO, später auch für das Methylfulminat H_3CCNO und das Borylfulminat H_2BCNO einige weitere *ab initio*-Berechnungen durchgeführt. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt, wurde auch hier immer eine lineare Geometrie optimiert und jeweils die π -Elektronen-Dichte an den einzelnen Atomen bestimmt. Wo die lineare Geometrie

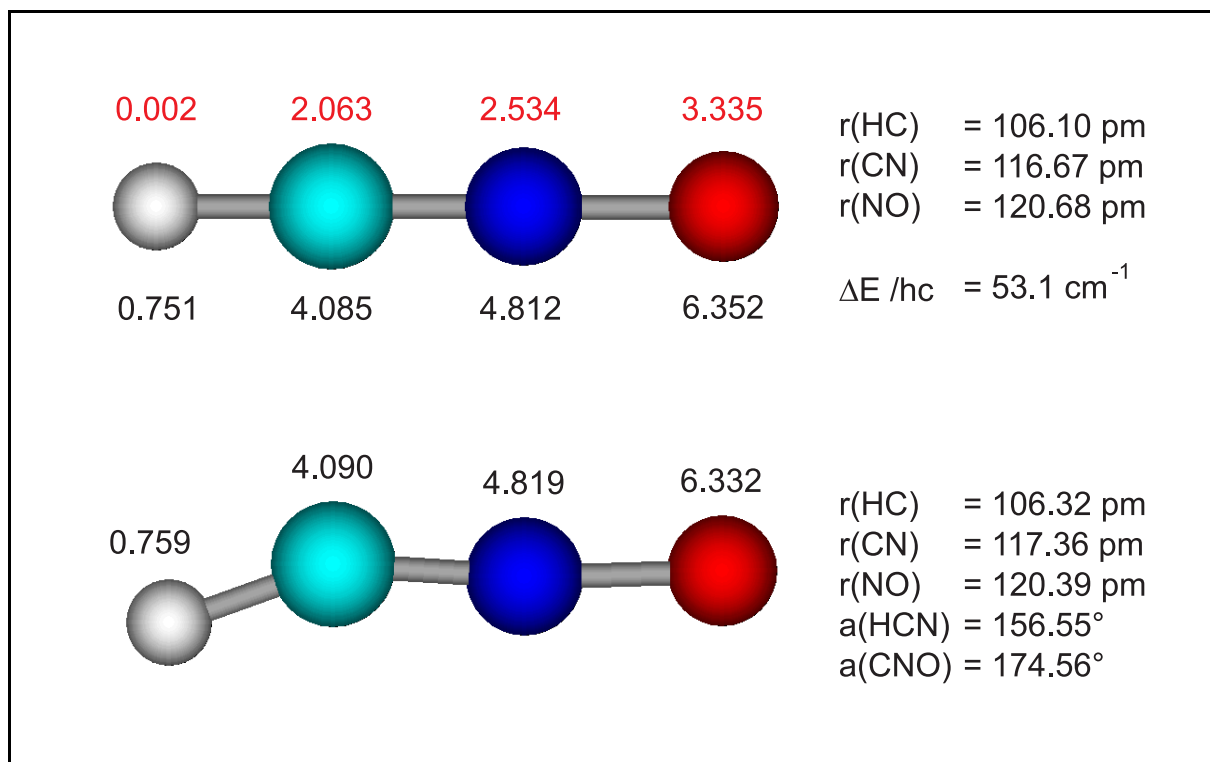


Abbildung 12.7 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für HCNO auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau (*frozen core*). Sämtliche Elektronen-Dichten wurden auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*) berechnet, wobei jeweils in rot die π -Elektronen-Dichten und in schwarz die gesamten Elektronen-Dichten angegeben sind.

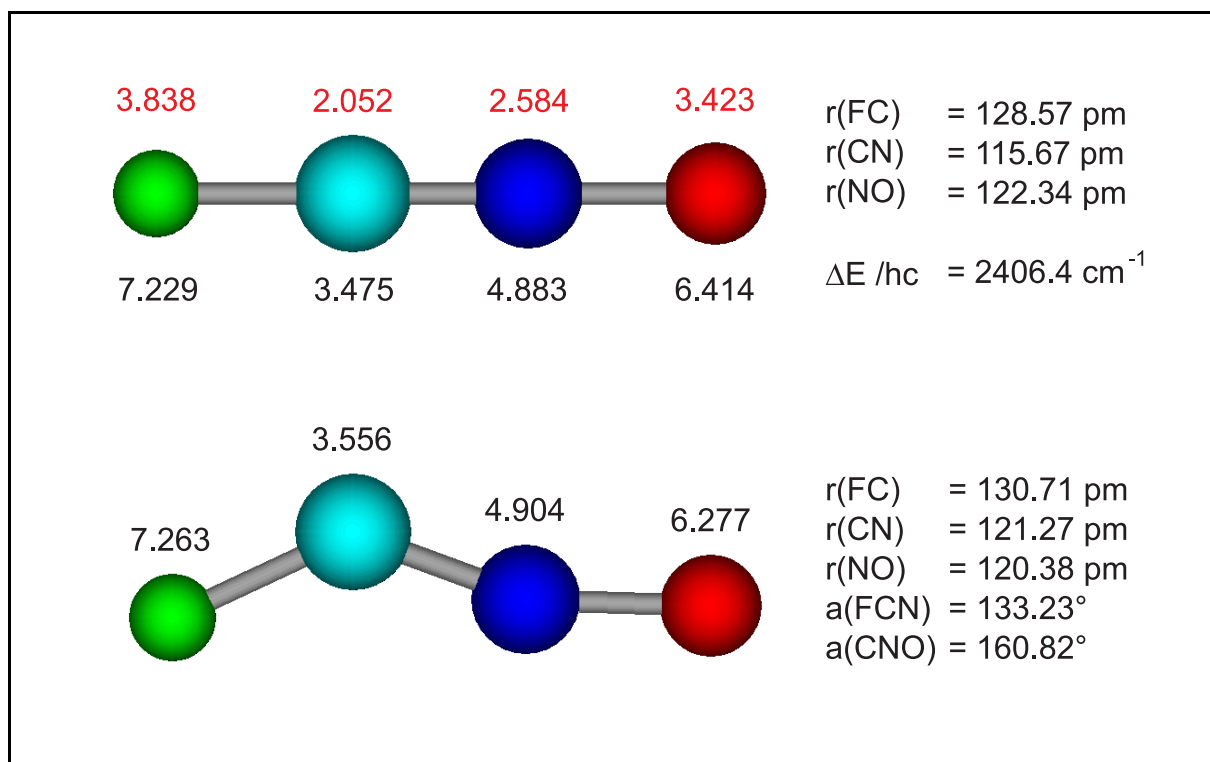


Abbildung 12.8 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für FCNO auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau (*frozen core*). Sämtliche Elektronen-Dichten wurden auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*) berechnet, wobei jeweils in rot die π -Elektronen-Dichten und in schwarz die gesamten Elektronen-Dichten angegeben sind.

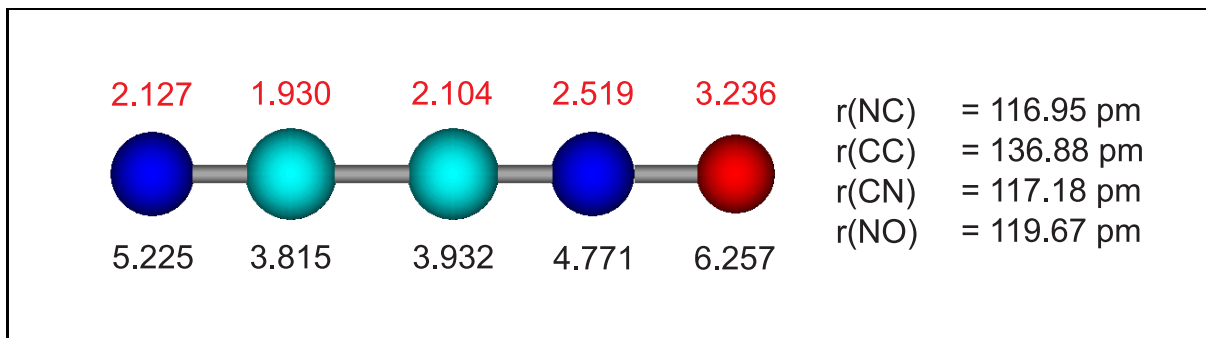


Abbildung 12.9 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für NCCNO auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau (*frozen core*). Sämtliche Elektronen-Dichten wurden auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*) berechnet, wobei jeweils in rot die π -Elektronen-Dichten und in schwarz die gesamten Elektronen-Dichten angegeben sind.

ein Potentialmaximum darstellte, wurde zusätzlich auch eine gewinkelte Geometrie optimiert und die Barriere zur Linearität berechnet.

Sämtliche Geometrie-Optimierungen wurden wieder auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau durchgeführt, aufgrund des um ein Mehrfaches höheren Zeitbedarfs mußte die Elektronenkorrelation der Rumpfelektronen diesmal jedoch unberücksichtigt bleiben (*frozen core*). Weiterhin berücksichtigt wurde die Elektronenkorrelation der Rumpfelektronen hingegen für die Populationsanalysen auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*). Zu Vergleichszwecken wurde nach diesem leicht modifizierten Schema auch nochmals die Knallsäure HCNO untersucht. Wie aus einem Vergleich von Abbildung 12.7 mit Abbildung 12.4 hervorgeht, resultiert die Vernachlässigung der Elektronenkorrelation der Rumpfelektronen in um etwa 0.5 pm größeren Bindungslängen, ohne daß aber die π -Elektronen-Dichten an den einzelnen Atomen wesentlich davon beeinflusst würden. Auch die Barrieren zur Linearität sind nahezu identisch.

Wie vorausgesetzt, findet man für das Fluorfulminat FCNO mit 2410 cm^{-1} eine recht hohe Barriere zur Linearität, wohingegen für das Cyanofulminat NCCNO in Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten eine lineare Gleichgewichts-Geometrie erhalten wird. Und tatsächlich

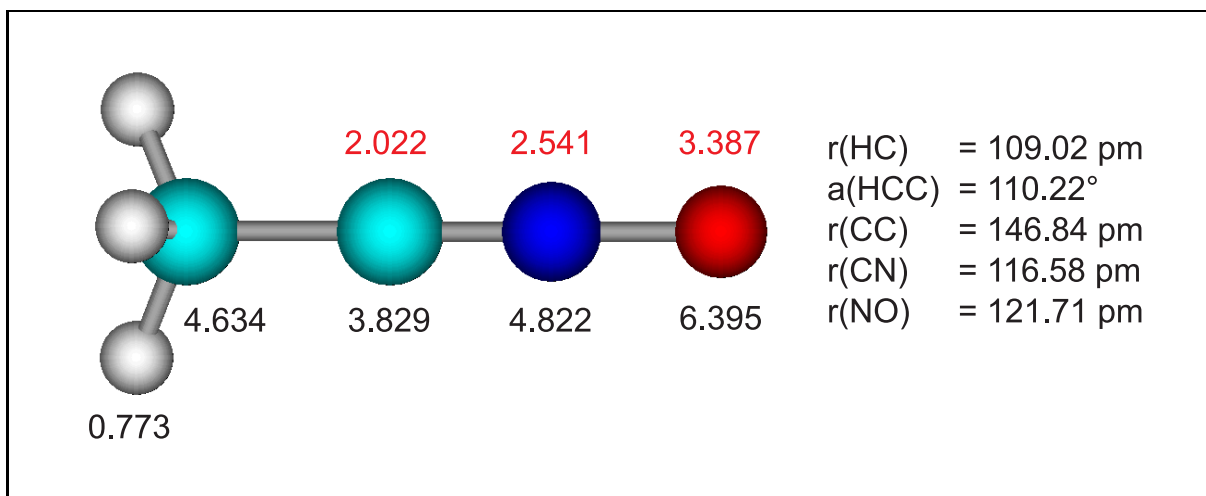


Abbildung 12.10 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für H_3CCNO auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau (*frozen core*). Alle Elektronen-Dichten wurden auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*) berechnet, wobei jeweils in rot die π -Elektronen-Dichten und in schwarz die gesamten Elektronen-Dichten angegeben sind.

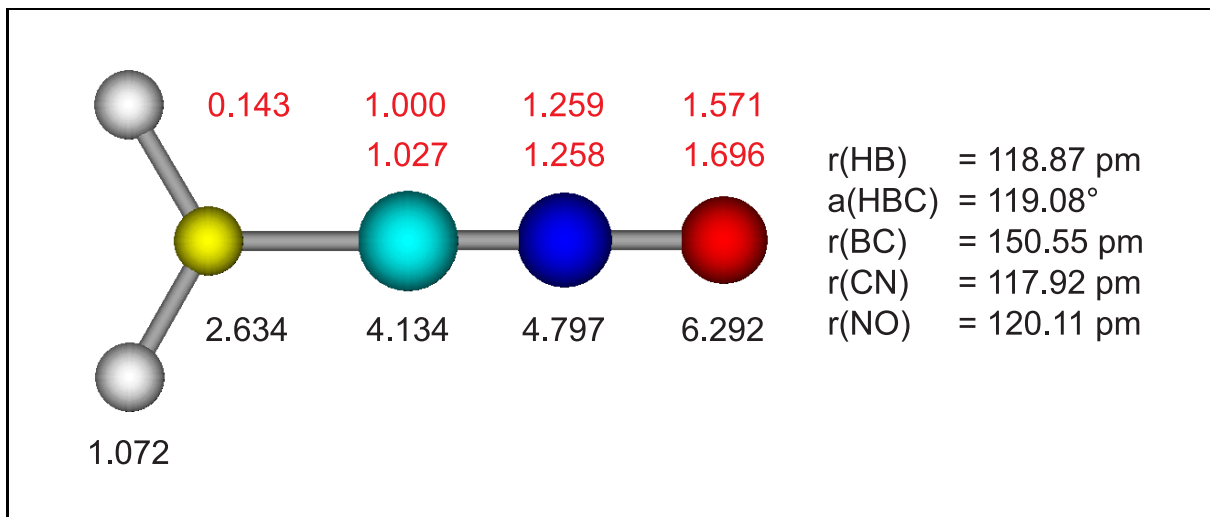


Abbildung 12.11 Resultate der *ab initio* -Berechnungen für H_2BCNO auf QCISD(T)/cc-pVTZ -Niveau (*frozen core*). Alle Elektronen-Dichten wurden auf MP2/cc-pVTZ -Niveau (*full*) berechnet, wobei jeweils in rot die π -Elektronen-Dichten und in schwarz die gesamten Elektronen-Dichten angegeben sind.

steigt in den linearen Geometrien die π -Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom von 3.236 im Cyanofulminat über 3.335 in der Knallsäure bis auf 3.423 im Fluorfulminat sehr deutlich an, wohingegen die π -Elektronen-Dichte am Kohlenstoff-Atom sogar etwas abnimmt.

Allerdings wäre es nicht ganz zutreffend, die Barriere zur Linearität in den Fulminaten XCNO ganz ausschließlich auf die π -Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom zurückzuführen: Wie in Abbildung 12.10 gezeigt, erhält man für das Methylfulminat H_3CCNO ebenfalls eine lineare Gleichgewichts-Geometrie, obwohl die π -Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom mit 3.387 zwischen derjenigen in der Knallsäure HCNO und derjenigen im Fluorfulminat FCNO liegt. Offenbar ist hierfür die mit 2.022 doch erheblich niedrigere π -Elektronen-Dichte am relevanten Kohlenstoff-Atom verantwortlich.

Nebenbei sei in diesem Zusammenhang angemerkt, daß in der linearen Geometrie eine eindeutige Korrelation zwischen der π -Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom und der NO-Bindungslänge besteht: Je höher die π -Elektronen-Dichte $n_\pi(\text{O})$ am Sauerstoff-Atom ist, desto größer ist auch die NO-Bindungslänge $r(\text{NO})$. Wie Tabelle 12.3 zu entnehmen, gilt das nicht nur für die bisher

Tabelle 12.3 Korrelation zwischen π -Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom und NO-Bindungslänge in substituierten Fulminaten XCNO.

		$n_\pi(\text{O})$	$r(\text{NO})$
Cyanofulminat	NCCNO	3.236	119.67 pm
Borylfulminat	H_2BCNO	3.267	120.11 pm
Knallsäure	HCNO	3.335	120.68 pm
Methylfulminat	H_3CCNO	3.387	121.71 pm
Fluorfulminat	FCNO	3.423	122.34 pm

besprochenen Moleküle mit zweifach entartetem π -Elektronen-System, sondern auch etwa für das Borylfulminat H_2BCNO , wenn man die Elektronen-Dichten in den p_x -Orbitalen und in den p_y -Orbitalen zusammenzählt.

Abschließend ist noch nachzutragen, daß die Barriere zur Linearität auf der exakten Energiehyperfläche der Knallsäure HCNO sicherlich noch deutlich kleiner als 50 cm^{-1} ist [12, 18], und es ist nicht ganz unwahrscheinlich, daß „nur“ ein sehr flaches, im wesentlichen quartisches HCN-Knickschwingungspotential ohne Barriere zur Linearität vorliegt. Und auch vor dem Hintergrund der experimentellen Befunde für das Cyanofulminat NCCNO ist es sicher nicht ganz exakt, die unterschiedlichen XCN-Knickschwingungspotentiale in den verschiedenen Fulminaten XCNO einfach auf die Barriere zur Linearität zu reduzieren. Vielmehr führt demnach eine erhöhte π -Elektronen-Dichte am Kohlenstoff-Atom und vor allem am Sauerstoff-Atom zunächst zu einem flacheren, zunehmend quartischeren XCN-Knickschwingungspotential, und erst bei noch höheren π -Elektronen-Dichten wird eine Barriere zur Linearität induziert.

Übrigens findet man im Fluorfulminat FCNO für die Population $n_{p_x}(\text{F})$, $n_{p_y}(\text{F})$ und $n_{p_z}(\text{F})$ der $2p$ -Orbitale des Fluor-Atoms die in Tabelle 12.4 angegebenen Werte, wobei für die gewinkelte

Tabelle 12.4 Population der $2p$ -Orbitale des Fluor-Atoms im Fluorfulminat.

a(FCN)	180.00°	133.23°
$n_{p_x}(\text{F})$	1.910 23	1.908 13
$n_{p_y}(\text{F})$	1.910 23	1.821 62
$n_{p_z}(\text{F})$	1.511 31	1.635 73

Geometrie die Achsenwahl der linearen Geometrie mit der z -Achse als Molekülachse beibehalten wurde und mithin die x -Achse senkrecht auf der Molekülebene steht. Interessant ist nun, daß beim Übergang in die gewinkelte Geometrie eine beträchtliche Verschiebung von Ladungsdichte vom $2p_y$ -Orbital in das $2p_z$ -Orbital stattfindet, womit die Ladungsverteilung insgesamt deutlich sphärischer wird. Für die nach

$$U_{p_z} = \frac{n_{p_x} + n_{p_y}}{2} - n_{p_z} \quad (12.10)$$

definierte Kenngröße U_{p_z} [19] etwa findet man in der linearen Geometrie einen Wert von 0.399, in der gewinkelten Geometrie hingegen nur noch einen von 0.229. Unterstellt man nun gleiches Verhalten auch für Chlorfulminat ClCNO und Bromfulminat BrCNO, so erklärt das, wieso die Kopplungskonstante eQq der Kernquadrupol-Wechselwirkung bei beiden Molekülen um so kleiner ist, je stärker abgewinkelt die effektive Geometrie in dem jeweiligen Subzustand der extrem anharmonischen XCN-Knickschwingung ist.

12.4 Literaturverzeichnis

- [1] K. YAMADA AND M. WINNEWISSER, **A Parameter to Quantify Molecular Quasilinearity**, *Z. Naturforsch.* **31a**, 139–144 (1976).
- [2] V. WAGENER, M. WINNEWISSER, AND M. BELLINI, **The Low-Lying Bending Vibration System ν_7 of OCCCS Observed at Doppler-Limited Resolution**, *J. Mol. Spectrosc.* **176**, 425–438 (1996).
- [3] M. WINNEWISSER AND B. P. WINNEWISSER, **Millimeter Wave Rotational Spectrum of HCNO in Vibrationally Excited States**, *J. Mol. Spectrosc.* **41**, 143–176 (1972).

- [4] B. P. WINNEWISSER, M. WINNEWISSER, AND F. WINTHER, **The Bending-Rotation Spectrum of Fulminic Acid and Deuterofulminic Acid**, *J. Mol. Spectrosc.* **51**, 65–96 (1974).
- [5] J. VANDER AUWERA, J. W. C. JOHNS, AND O. L. POLYANSKY, **The Far Infrared Spectrum of C₃O₂**, *J. Chem. Phys.* **95**, 2299–2316 (1991).
- [6] M. NIEDENHOFF, **Rotations-Vibrations-Spektroskopie an linearen und quasilinearen Molekülen**, *Dissertation*, Universität zu Köln, Köln (1994).
- [7] B. KRAKOW, R. C. LORD, AND G. O. NEELY, **A High Resolution Far Infrared Study of Rotation in HN₃, HNCO, HNCS, and Their Deuterium Derivatives**, *J. Mol. Spectrosc.* **27**, 148–176 (1968).
- [8] K. YAMADA AND M. TAKAMI, **High-Resolution Infrared Spectrum of Hydrazoic Acid: The ν_3 Fundamental by a Tunable Diode Laser**, *J. Mol. Spectrosc.* **84**, 431–446 (1980).
- [9] H. A. BENT, **An Appraisal of Valence-Bond Structures and Hybridization in Compounds of the First-Row Elements**, *Chem. Rev.* **61**, 275–311 (1961).
- [10] J. HINZE AND H. H. JAFFÉ, **Electronegativity I. Orbital Electronegativity of Neutral Atoms**, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 540–546 (1962).
- [11] T. HELGAKER, J. GAUSS, P. JØRGENSEN, AND J. OLSEN, **The Prediction of Molecular Equilibrium Structures by the Standard Electronic Wave Functions**, *J. Chem. Phys.* **106**, 6430–6440 (1997).
- [12] J. KOPUT, B. P. WINNEWISSER, AND M. WINNEWISSER, **An *ab initio* Study on the Equilibrium Structure and HCN Bending Potential Energy Function of Fulminic Acid**, *Chem. Phys. Lett.* **255**, 357–362 (1996).
- [13] M. J. FRISCH, J. B. FORESMAN, AND Æ. FRISCH, **Gaussian94 User's Guide**, 5th edition, Gaussian Inc., Pittsburgh (1995).
- [14] A. E. REED, R. B. WEINSTOCK, AND F. WEINHOLD, **Natural Population Analysis**, *J. Chem. Phys.* **83**, 735–746 (1985).
- [15] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Gas-Phase Generation of the Unstable BrCNO Molecule and Its Stable Dibromofuroxan Dimer. HeI Photoelectron, Photoionization Mass Spectroscopy, Mid-Infrared, and *ab initio* Studies**, *J. Phys. Chem.* **99**, 6401–6409 (1995).
- [16] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Ground, Excited, and Ionic States of the NCCNO Molecule: A HeI Photoelectron, Infrared, Ultraviolet, and *ab initio* Investigation**, *J. Phys. Chem.* **100**, 16856–16863 (1996).
- [17] T. PASINSZKI AND N. P. C. WESTWOOD, **Unstable Chloronitrile Oxide, ClCNO, and Its Stable Ring Dimer: Generation, Spectroscopy, and Structure**, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4939–4947 (1998).
- [18] P. R. BUNKER, B. M. LANDSBERG, AND B. P. WINNEWISSER, **HCNO as a Semirigid Bender**, *J. Mol. Spectrosc.* **74**, 9–25 (1979).
- [19] W. GORDY AND R. L. COOK, **Microwave Molecular Spectra**, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York (1984).

Kapitel 13

ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Gegenstand der vorliegenden Dissertation war die Charakterisierung von instabilen organischen Kettenmolekülen mittels hochauflösender Gasphasen-Spektroskopie, wobei besonderes Augenmerk immer auf die tiefstliegende, potentiell quasilineare Knickschwingung gerichtet wurde.

Begonnen wurden die Untersuchungen mit der Aufzeichnung der Rotationsspektren der Halogenfulminate BrCNO und ClCNO sowie des Pseudohalogenfulminats NCCNO im Millimeterwellen-Bereich. Anhand von Rotationsübergängen in vibrationsangeregten Zuständen konnte eindeutig gezeigt werden, daß es sich bei den XCN-Knickschwingungen von BrCNO und von ClCNO um hochgradig quasilineare Knickschwingungen mit einem extrem anharmonischen Potentialverlauf handelt, wohingegen die CCN-Knickschwingung von NCCNO offenbar nur noch einen leicht anharmonischen Potentialverlauf aufweist. Ein erster Versuch, ein rotationsaufgelöstes Spektrum der Fundamentalbande der BrCN-Knickschwingung von BrCNO um 20 cm^{-1} mit dem Kölner Terahertz-Spektrometer aufzuzeichnen, verlief vermutlich wegen zu geringer Intensitäten ohne greifbares Ergebnis. Demhingegen gelang es auf Anhieb, ein rotationsaufgelöstes Spektrum des Bandensystem der CCN-Knickschwingung von NCCNO um 90 cm^{-1} mit dem Gießener Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer aufzunehmen und neben der Fundamentalbande auch die erste bis vierte heiße Bande zu identifizieren. Zusätzlich wurden mit dem *FASSST*-Aufbau in Columbus auch höhere Rotationsübergänge von NCCNO aufgezeichnet.

Sämtliche für Cyanofulminat NCCNO erhaltenen Übergangsfrequenzen und -wellenzahlen wurden mit einem leicht modifizierten effektiven Hamilton-Operator für lineare Moleküle analysiert und so präzise Termwerte und Rotationskonstanten bestimmt. Der Ursprung der Fundamentalbande der CCN-Knickschwingung liegt demnach bei $80.524\,182\,(10)\text{ cm}^{-1}$. Aus den Rotationsübergängen der Isotopomere $^{35}\text{ClCNO}$ und $^{37}\text{ClCNO}$ von Chlorfulminat und der Isotopomere $^{79}\text{BrCNO}$ und $^{81}\text{BrCNO}$ von Bromfulminat im Grundzustand und in angeregten Zuständen der XCN-Knickschwingung konnten hingegen wegen der irregulären Abfolge der Vibrationssatelliten nur Reihenentwicklungskonstanten bestimmt werden.

Die experimentellen Daten für alle drei Knickschwingungen wurden in Zusammenarbeit mit Stephen Ross einer *semirigid bender*-Analyse unterzogen. Für die BrCN-Knickschwingung von BrCNO wurde hierbei eine effektive Barriere zur Linearität von $130.82\,(56)\text{ cm}^{-1}$ erhalten, für die ClCN-Knickschwingung von ClCNO eine etwas höhere effektive Barriere zur Linearität von $166.86\,(84)\text{ cm}^{-1}$. Die Ursprünge der Fundamentalbanden liegen entsprechend bei 16.0 cm^{-1} und bei 17.7 cm^{-1} , die Quasilinearitätsparameter γ_0 betragen $+0.362$ und $+0.416$. Für die CCN-Knickschwingung von NCCNO wurde hingegen eine effektive Potentialfunktion mit einem Minimum in der linearen Geometrie erhalten, die aber durch einen signifikanten

quartischen Beitrag in der Umgebung des Minimums stark abgeflacht ist. Der Quasilinearitätsparameter γ_0 ist mit -0.942 nur noch wenig verschieden von den -1 einer harmonischen Knickschwingung in einem regulär linearen Molekül. Da hier neben den Rotations- und Rotations-Vibrations-Übergängen des Hauptisotopomers zusätzlich Rotationsübergänge der in natürlicher Häufigkeit beobachteten Isotopomere $^{15}\text{NCCNO}$, N^{13}CCNO , NCC^{15}NO und NCCN^{18}O zur Verfügung standen, konnten mit der Anpassung einer effektiven Potentialfunktion gleichzeitig auch sämtliche Kernabstände angepaßt und so eine effektive Struktur bestimmt werden, in der nur noch die Beiträge der Normalschwingungen kleiner Amplitude enthalten sind.

Ausgehend von der Knallsäure HCNO führt offenbar die Substitution des Wasserstoff-Atoms durch einen π -Elektronen-Donor wie das Brom-Atom oder das Chlor-Atom zu einer deutlich höheren Barriere zur Linearität am Kohlenstoff-Atom, wohingegen die Substitution des Wasserstoff-Atoms durch einen π -Elektronen-Akzeptor wie die Cyano-Gruppe zu einer merklich harmonischeren Potentialfunktion führt. In Abbildung 13.1 ist dieser Sachverhalt nochmals graphisch illustriert. Um den Einfluß der Substituenten näher zu untersuchen, wurden eine Reihe von aufwendigen *ab initio*-Berechnungen durchgeführt. Populationsanalysen nach dem NPA-Verfahren führten schließlich zu dem Ergebnis, daß die Barriere zur Linearität weniger von der π -Elektronen-Dichte am Kohlenstoff-Atom abhängt, sondern daß sehr viel entscheidender die π -Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom ist. Entsprechend erhöhen π -Elektronen-Donoren vor allem die Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom, wohingegen π -Elektronen-Akzeptoren in der Hauptsache die Elektronen-Dichte am Sauerstoff-Atom erniedrigen.

Da aus der *semirigid bender*-Analyse nunmehr relativ zuverlässige Abschätzungen für die Termwerte der BrCN -Knickschwingung von BrCNO bekannt sind, sollte in Zukunft noch einmal ganz gezielt nach den intensivsten Rotations-Vibrations-Übergängen der Fundamentalbande gesucht werden. Erfolgversprechender wäre aber sicherlich eine Suche nach Rotations-Vibrations-Übergängen der ersten Obertonbande um 100 cm^{-1} , die in der Terminologie eines gewinkelten Moleküls der Fundamentalbande einer eindimensionalen BrCN -Knickschwingung entspricht und vermutlich erheblich größere Übergangsdipolmomente aufweist. Gerade in Anbetracht des niedrigen Partialdrucks dürfte ein Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer aber immer noch zu unempfindlich sein, so daß hier vor allem an Untersuchungen mit einem Laser-Seitenband-Spektrometer zu denken wäre. Gleiches gilt auch für die ClCN -Knickschwingung von ClCNO .

Ein sehr interessantes Projekt wäre zweifelsohne auch die Charakterisierung von Fluorfulminat FCNO mittels hochauflösender Gasphasen-Spektroskopie. Als besondere Herausforderung ist hier zu sehen, daß dieses Molekül bisher weder in der Gasphase noch isoliert in einer Inertgasmatrix experimentell nachgewiesen werden konnte.

Abschließend wurde als Bestandteil der vorliegenden Dissertation mit dem Gießener Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer erneut ein rotationsaufgelöstes Spektrum des Bandensystems der Knickschwingung ν_5 von 3-Thioxo-1,2-propadien-1-on OC_3S um 550 cm^{-1} aufgenommen und vor allem in Hinblick auf die erste und zweite heiße Bande ausgewertet, in denen die tiefliegende CCC-Knickschwingung ν_7 mit einer harmonischen Wellenzahl von rund 80 cm^{-1} thermisch angeregt ist. Hierbei bestätigte sich die bereits aus dem Rotationsspektrum, aus der Diplomarbeit des Autors abgeleitete Vermutung, daß die Kombinationszustände $\nu_5 + \nu_7$ und $\nu_5 + 2\nu_7$ ein stark irreguläres Verhalten zeigen, welches nunmehr im wesentlichen Fermi-Resonanzen mit dem ersten angeregten Zustand der niedrigstliegenden Streckschwingung ν_4 und mit dem Kombinationszu-

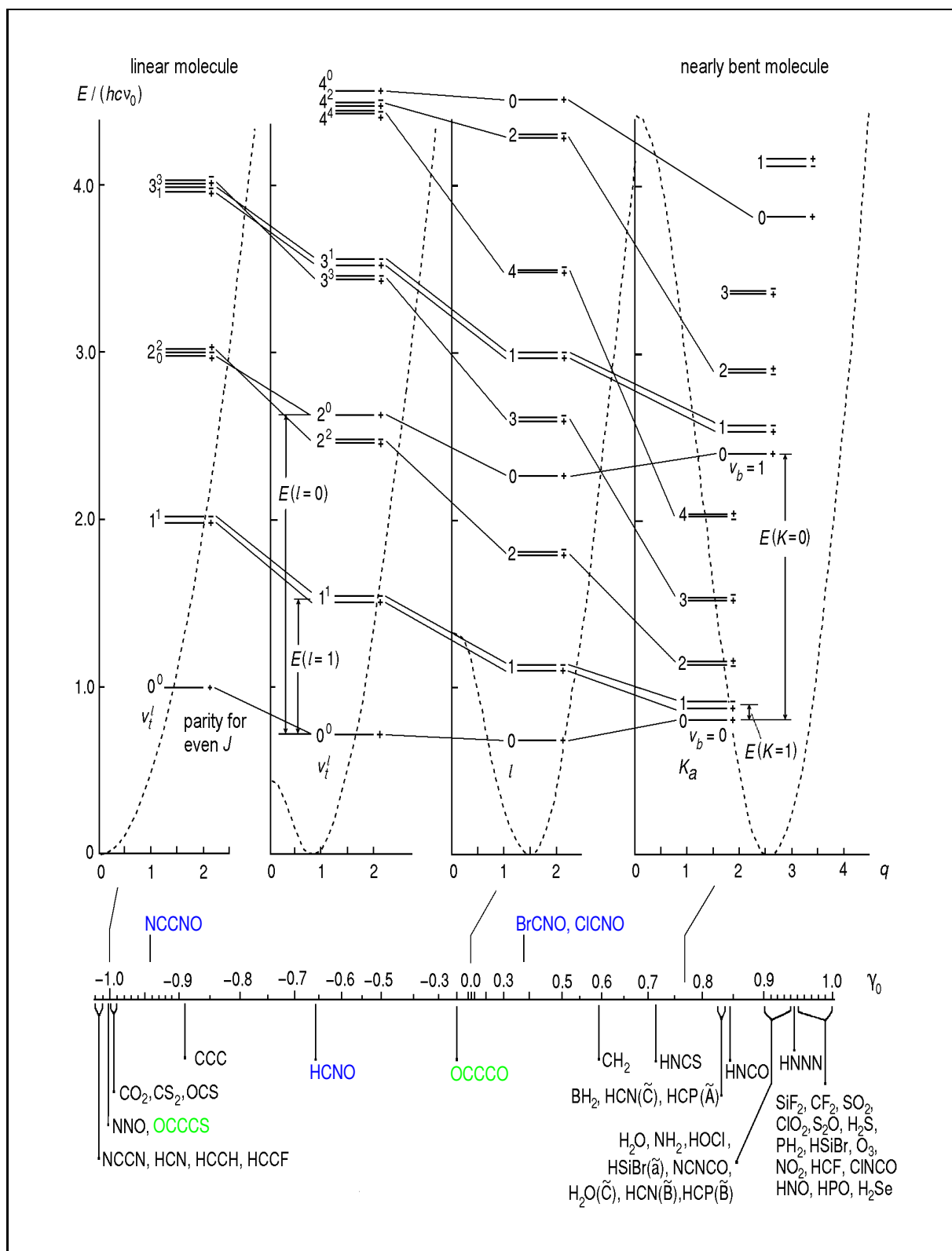


Abbildung 13.1 Einordnung der kovalenten Fulminate NCCNO, BrCNO und ClCNO in die Skala des Quasilinearitätsparameters γ_0 . Zusätzlich ist nochmals wie in Abbildung 1.1 die Korrelation der Energieniveaus einer zweidimensionalen Knickschwingung in einem linearen Molekül und einer eindimensionalen Knickschwingung in einem gewinkelten Molekül gezeigt.

Für die Zukunft ist hier vor allem an eine quantitative Analyse der genannten Fermi-Resonanzen zu denken, wobei zusätzlich noch schwache Coriolis-Resonanzen mit den Kombinationszuständen $\nu_6 + 2\nu_7$ und $\nu_6 + 3\nu_7$ zu berücksichtigen sind. In diesem Zusammenhang wäre es wichtig, auch das im Rahmen der vorliegenden Dissertation eher beiläufig aufgenommene rotationsaufgelöste Spektrum des Bandensystems der Streckschwingung ν_4 um 595 cm^{-1} auszuwerten. Auch sollte vor diesem Hintergrund nochmals versucht werden, ein rotationsaufgelöstes Spektrum des Bandensystems der Knickschwingung ν_6 um 440 cm^{-1} aufzunehmen. Da alle bisherigen Versuche in dieser Richtung, unter anderem auch im Rahmen der vorliegenden Dissertation, an den zu geringen Intensitäten gescheitert sind, würde sich hier etwa die Verwendung eines Diodenlaser-Spektrometers anbieten.

Der Vollständigkeit halber ist noch zu erwähnen, daß innerhalb der vorliegenden Dissertation auch versucht wurde, das Rotationsspektrum von 5-Thioxo-1,2,3,4-pentatetraen-1-on OC_5S im Millimeterwellen-Bereich aufzuzeichnen. Mit dem verwendeten Pyrolysevorläufer gelang es jedoch nicht, einen hinreichenden Partialdruck in der Absorptionszelle zu erzeugen. Zukünftige Arbeiten sollten sich daher zunächst vor allem auf die Suche nach einem effektiveren Pyrolysevorläufer konzentrieren.

Anhang

Anhang A

DANKSAGUNG

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Manfred Winnewisser und seiner Frau Dr. Brenda P. Winnewisser danke ich für ihre engagierte Unterstützung und für viele wertvolle Ratschläge und Hinweise, die einen maßgeblichen Anteil am Gelingen der vorliegenden Dissertation hatten. Als sehr wertvoll erwiesen sich auch die vielen internationalen Kontakte und Kollaborationen, die durch meine Betreuer ermöglicht wurden.

Besonders herzlich möchte ich mich bei Prof. Dr. Charles W. Gillies vom Department of Chemistry des Rensselaer Polytechnic Institute und bei seiner Frau Prof. Dr. Jennifer Z. Gillies vom Chemistry Department des Siena College bedanken, die während ihres sechsmonatigen Aufenthalts am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität die Untersuchung des α -Typ-Rotationsspektrums von Bromfulminat initiierten und mit denen ich während der ersten Phase des Experimentes und der Analyse sehr intensiv zusammengearbeitet habe. Auch nach ihrer Abreise haben mich beide stets bei der Fortführung des Projekts unterstützt.

Bedanken möchte ich mich ferner bei Prof. Dr. Nicholas P. C. Westwood vom Department of Chemistry and Biochemistry der University of Guelph und bei Prof. Dr. Peter F. Bernath vom Chemistry Department der University of Waterloo für ihr großes Interesse an meiner Arbeit und für viele anregende Diskussionen. Darüber hinaus danke ich Prof. Westwood für seine wertvollen Ratschläge hinsichtlich der Synthese der verschiedenen Pyrolysevorläufer.

Für ihre Hilfe bei der Aufnahme der Fourier-Transform-Infrarot-Spektren möchte ich mich recht herzlich bei Dr. Stefan Klee, Dr. Michael Lock und Dipl.-Ing. Georg Mellau bedanken. Dank sagen möchte ich auch allen ehemaligen und derzeitigen Diplomanden und Doktoranden am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität für die immer angenehme Arbeitsatmosphäre und ihre stete Hilfsbereitschaft. Stellvertretend für viele andere seien hier Dr. Markus Mengel, Dr. Wolfgang Jabs und Dipl.-Chem. Ralf Petry genannt. Nicht unerwähnt bleiben sollen an dieser Stelle auch Dipl.-Chem. Jörg Endres, Dipl.-Chem. Christian Lautz und Dipl.-Chem. Raimund Ruppel vom Institut für Organische Chemie, die mich bei einer Reihe von Synthesen unterstützten und mir bei Problemen mit dem Programm Gaussian94 oftmals weiterhelfen konnten.

Bei Prof. Dr. Gisbert Winnewisser bedanke ich mich für seine spontane Bereitschaft, mich bei der Suche nach Rotations-Vibrations-Übergängen der Halogenfulminate mit dem Terahertz-Spektrometer am I. Physikalischen Institut der Universität zu Köln zu unterstützen. Ein herzliches Dankeschön gilt auch allen Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe, die mir bei den Experimenten mit Rat und Tat zur Seite standen, allen voran Dr. Holger S. P. Müller und Dipl.-Phys. Volker

Ahrens. Bedanken möchte ich mich aber auch bei Dr. Frank Lewen und Dr. Frank Maiwald, die mir von Köln aus tatkräftig bei meinen Experimenten mit dem Gießener Millimeterwellen-Spektrometer halfen.

Zu großem Dank bin ich auch Prof. Dr. Frank C. De Lucia und Dr. Sieghard Albert verpflichtet, die es mir ermöglichten, einige Spektren von Cyanofulminat und Methylfulminat mit dem *FASSST*-Aufbau am Department of Physics der Ohio State University in Columbus, Ohio aufzuzeichnen. Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe möchte ich an dieser Stelle für die überaus freundliche Aufnahme danken.

Ein besonderer Dank gebührt Prof. Dr. Stephen Ross vom Physics Department der University of New Brunswick, der mit Begeisterung an der *semirigid bender*-Analyse der zugeordneten Übergänge von Bromfulminat, Chlorfulminat und Cyanofulminat arbeitete und stets ein offenes Ohr für all meine Vorschläge und Einwände hatte. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei Prof. Dr. Jacek Koput vom Wydział Chemii der Uniwersytet Adam Mickiewicz bedanken, der mich immer über seine *ab initio*-Berechnungen zu Chlorfulminat und Bromfulminat auf dem laufenden gehalten hat und damit eine überaus wertvolle Grundlage für die *semirigid bender*-Analysen zur Verfügung stellte.

Danken möchte ich auch allen Mitarbeitern am Physikalisch-Chemischen Institut der Justus-Liebig-Universität, die auf vielfältige Weise zum Gelingen der vorliegenden Dissertation beigetragen haben, sei es beim Beheben technischer Defekte, bei Neuansfertigungen oder auch bei administrativen Problemen.

Den Rechenzentren der Justus-Liebig-Universität Gießen, der Philipps-Universität Marburg und der Technischen Universität Darmstadt danke ich für das großzügige Gewähren von Rechenzeit. Besonders bedanken möchte ich mich hier bei allen Operateuren, die jederzeit mit viel Engagement bemüht waren, für alle auftretenden Probleme eine Lösung zu finden. Ohne ihre aktive Hilfe hätten viele der in Kapitel 12 vorgestellten *ab initio*-Berechnungen nicht durchgeführt werden können.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die Gewährung umfangreicher Sach- und Personalmittel, die die vorliegende Dissertation erst möglich gemacht haben. Auch ermöglichten diese Mittel wertvolle persönliche Kontakte mit anderen Wissenschaftlern.

Schließlich bedanke ich mich bei meinen Eltern, meinen Großeltern und allen Verwandten für ihr Verständnis und die bedingungslose Unterstützung, die ich in den zurückliegenden Jahren erfahren durfte — Danke!

Anhang B

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

20. Mai 1972 geboren in 35392 Gießen

Schulbesuch

1978 – 1982 Besuch der Mittelpunktschule „Oberes Ohmtal“
in 35325 Mücke/Ober-Ohmen

1982 – 1984 Besuch der Förderstufe der Gesamtschule Mücke
in 35325 Mücke/Nieder-Ohmen

1984 – 1988 Besuch des Gymnasialzweigs der Gesamtschule Mücke
in 35325 Mücke/Nieder-Ohmen

1988 – 1991 Besuch der Gymnasialen Oberstufe der Theo-Koch-Schule
in 35305 Grünberg

14. Juni 1991 Zeugnis der Allgemeinen Hochschulreife, Gesamtnote: sehr gut (1,0)

Studium

1991 – 1993 Grundstudium der Chemie an der Justus-Liebig-Universität
in 35390 Gießen

07. Oktober 1993 Abschluß der mündlichen Vordiplom-Prüfungen
Erwerb des Vordiploms, Gesamtnote: sehr gut (1,0)

1993 – 1996 Hauptstudium der Chemie an der Justus-Liebig-Universität
in 35390 Gießen

13. Dezember 1995 Abschluß der mündlichen Diplom-Prüfungen

15. November 1996 Abschluß der Diplomarbeit mit dem Thema „*Millimeterwellen-Spektroskopie am Heterokumulierten Trikohlenstoffoxidsulfid OC₃S*“ am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Manfred Winnewisser
Erwerb des Diploms, Gesamtnote: mit Auszeichnung bestanden

ab Dezember 1996 Anfertigung der vorliegenden Dissertation in derselben Arbeitsgruppe

Berufliche Tätigkeit

1997 – 1999 Wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Prof. Dr. Manfred Winnewisser im Rahmen verschiedener Forschungsprojekte der Deutschen Forschungsgemeinschaft

Anhang C

EXPERIMENTELLE DATEN ZU KAPITEL 6

Alle experimentellen Daten zu Kapitel 6, zur Untersuchung des *a*-Typ-Rotationsspektrums von Bromfulminat BrCNO im Millimeterwellen-Bereich sind auf der beigefügten *Compact Disc* unter BrCNO.i01 abgespeichert. Wie bereits in Abschnitt 4.2.2 und 4.2.3 ausgeführt und in Tabelle 4.3 zusammengefaßt, beinhaltet das Verzeichnis BrCNO.c01 im ASCII-Format alle Spektren und Linienlisten zwischen 52 und 79 GHz, zwischen 117 und 148 GHz sowie zwischen 160 und 179 GHz. Das Verzeichnis BrCNO.c03 enthält alle Spektren und Linienlisten zwischen 79 und 117 GHz, und das Verzeichnis BrCNO.c04 alle Spektren und Linienlisten zwischen 210 und 230 GHz. Die ursprünglichen Übersichtsspektren sind geordnet nach der Startfrequenz jeweils in den Unterverzeichnissen rls abgelegt, die geglätteten Übersichtsspektren in den Unterverzeichnissen xy. Die unkalibrierten Linienlisten finden sich jeweils in den Unterverzeichnissen pl.

Im Verzeichnis Frequency schließlich befinden sich die für jeden Subzustand, für jede Serie von *a*-Typ-Rotationsübergängen angelegten Excel-Arbeitsblätter mit der Endung .xls, mit denen die Mittelfrequenzen, die um die Aufspaltung durch Kernquadrupol-Wechselwirkung bereinigten Übergangsfrequenzen bestimmt und gleichzeitig kalibriert wurden. In den Dateinamen bezeichnet die erste Ziffer das Isotopomer, wobei die 7 für ⁷⁹BrCNO und die 8 für ⁸¹BrCNO steht. Die folgenden drei Ziffern geben in der Terminologie eines linearen Moleküls die Vibrationsquantenzahlen v_3 , v_4 und v_5 an; für Vibrationsquantenzahlen über neun sind die Kleinbuchstaben a, b, c, ... verwendet. Die letzte Ziffer gibt dann den Betrag der Quantenzahl k an, und bei erkennbar aufgespaltenen Serien bezeichnet ein nachgestelltes L die Komponente bei niedrigeren Frequenzen, hier die Komponente mit *e*-Parität, wohingegen ein nachgestelltes U die Komponente bei höheren Frequenzen bezeichnet, hier die Komponente mit *f*-Parität. Nach dem gleichen Muster setzen sich auch die Dateinamen der Eingabedateien für linc96 mit der Endung .lin und die Dateinamen der entsprechenden Ausgabedateien mit der Endung .lot zusammen.

Nachdem die mit linc96 für jede Serie bestimmten Reihenentwicklungskonstanten schon in Tabelle 6.3 und 6.4 aufgeführt wurden, sind in den folgenden Tabellen sämtliche experimentellen Mittelfrequenzen ν_{exp} gemeinsam mit ihren Abweichungen $\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$ von den dergestalt berechneten Mittelfrequenzen ν_{calc} zusammengestellt. Ein Asterix hinter einer Abweichung deutet an, daß der betreffende Übergang aufgrund einer gerade nicht mehr aufgelösten Aufspaltung durch Kernquadrupol-Wechselwirkung, einer gerade noch nicht aufgelösten Aufspaltung durch *l*-Typ-Resonanz, einer Überlappung mit einem anderen Übergang oder einer zufälligen Resonanz bei der Anpassung der Reihenentwicklungskonstanten nicht berücksichtigt wurde.

Tabelle C.1 Zugeordnete a -Typ-Rotationsübergänge von $^{79}\text{BrCNO}$ im Frequenzbereich zwischen 52 und 230 GHz.

	$J' \leftarrow J''$	$\frac{\nu_{\text{exp}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$		$J' \leftarrow J''$	$\frac{\nu_{\text{exp}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$
Grund							
	15 \leftarrow 14	52 193.318 2	0.001 3				
	16 \leftarrow 15	55 672.193 8	-0.004 3				
	17 \leftarrow 16	59 150.940 9	-0.008 3				
	18 \leftarrow 17	62 629.564 1	0.002 0				
	19 \leftarrow 18	66 108.049 1	0.020 4				
	20 \leftarrow 19	69 586.344 3	0.003 4				
	21 \leftarrow 20	73 064.487 3	-0.003 5				
	22 \leftarrow 21	76 542.472 8	0.002 7				
	23 \leftarrow 22	80 020.281 2	0.010 2				
	24 \leftarrow 23	83 497.902 1	0.016 7				
	25 \leftarrow 24	86 975.307 4	0.002 1				
	26 \leftarrow 25	90 452.522 7	0.000 0				
	27 \leftarrow 26	93 929.531 0	0.001 4				
	28 \leftarrow 27	97 406.228 2	-0.089 8 *				
	29 \leftarrow 28	100 882.858 5	-0.021 6				
	30 \leftarrow 29	104 359.190 6	-0.017 2				
	31 \leftarrow 30	107 835.286 6	-0.006 7				
	32 \leftarrow 31	111 311.119 0	-0.009 6				
	33 \leftarrow 32	114 786.687 0	-0.018 9				
	34 \leftarrow 33	118 262.023 5	0.006 3				
	35 \leftarrow 34	121 737.058 3	0.003 4				
	36 \leftarrow 35	125 211.812 8	0.001 9				
	37 \leftarrow 36	128 686.275 3	-0.002 2				
	38 \leftarrow 37	132 160.450 0	0.003 1				
	39 \leftarrow 38	135 634.318 2	0.006 9				
	40 \leftarrow 39	139 107.866 7	0.003 6				
	41 \leftarrow 40	142 581.103 0	0.008 7				
	42 \leftarrow 41	146 054.008 4	0.011 0				
	47 \leftarrow 46	163 413.313 6	-0.008 5				
	48 \leftarrow 47	166 884.099 0	0.003 4				
	49 \leftarrow 48	170 354.480 5	-0.007 1				
	50 \leftarrow 49	173 824.491 8	0.001 1				
	51 \leftarrow 50	177 294.102 0	0.004 8				
	61 \leftarrow 60	211 966.722 9	-0.006 0				
	62 \leftarrow 61	215 431.478 2	-0.009 9				
	63 \leftarrow 62	218 895.762 0	-0.001 2				
	64 \leftarrow 63	222 359.552 0	0.004 8				
	65 \leftarrow 64	225 822.835 9	0.002 9				
	66 \leftarrow 65	229 285.615 3	0.001 8				
$(\nu_5^1)^{1e}$				$(\nu_5^1)^{1f}$			
	15 \leftarrow 14	52 313.910 9	-0.004 5		15 \leftarrow 14	52 478.979 3	-0.003 3
	16 \leftarrow 15	55 800.987 1	0.008 2		16 \leftarrow 15	55 976.972 0	-0.002 1
	17 \leftarrow 16	59 287.929 4	-0.010 2		17 \leftarrow 16	59 474.838 3	-0.009 8
	18 \leftarrow 17	62 774.794 8	0.003 4		18 \leftarrow 17	62 972.605 0	0.007 6
	19 \leftarrow 18	66 261.551 1	0.023 4		19 \leftarrow 18	66 470.238 8	0.024 1
	20 \leftarrow 19	69 748.149 7	0.007 4		20 \leftarrow 19	69 967.700 1	0.007 4
	21 \leftarrow 20	73 234.629 2	0.000 5		21 \leftarrow 20	73 465.026 6	0.002 5
	22 \leftarrow 21	76 720.983 3	0.002 7		22 \leftarrow 21	76 962.205 7	0.004 0
	23 \leftarrow 22	80 207.205 9	0.014 3		23 \leftarrow 22	80 459.235 1	0.016 8
	24 \leftarrow 23	83 693.266 9	0.011 4		24 \leftarrow 23	83 956.081 1	0.014 6
	25 \leftarrow 24	87 179.170 0	0.004 2		25 \leftarrow 24	87 452.742 7	0.003 5
	26 \leftarrow 25	90 664.916 4	0.000 1		26 \leftarrow 25	90 949.229 2	0.000 0
	27 \leftarrow 26	94 150.503 4	0.002 9		27 \leftarrow 26	94 445.526 8	-0.002 3

	28 ← 27	97 635.818 9	-0.093 4 *		28 ← 27	97 941.606 7	-0.025 2 *
	29 ← 28	101 121.127 4	-0.018 0		29 ← 28	101 437.518 2	-0.012 1
	30 ← 29	104 606.188 4	-0.004 9		30 ← 29	104 933.211 0	-0.006 3
	31 ← 30	108 091.030 7	-0.019 2		31 ← 30	108 428.669 9	-0.015 6
	32 ← 31	111 575.701 6	-0.007 3		32 ← 31	111 923.915 2	-0.012 7
	33 ← 32	115 060.151 7	-0.012 3		33 ← 32	115 418.924 1	-0.013 2
	34 ← 33	118 544.407 6	-0.001 4		34 ← 33	118 913.708 0	0.001 3
	35 ← 34	122 028.442 5	0.004 9		35 ← 34	122 408.234 0	0.005 1
	36 ← 35	125 512.236 8	-0.006 9		36 ← 35	125 902.503 4	0.006 6
	37 ← 36	128 995.820 0	-0.000 9		37 ← 36	129 396.508 5	0.005 1
	38 ← 37	132 479.163 0	-0.000 2		38 ← 37	132 890.240 3	-0.001 4
	39 ← 38	135 962.263 3	-0.001 0		39 ← 38	136 383.696 7	-0.007 8
	40 ← 39	139 445.118 1	0.000 0		40 ← 39	139 876.893 8	0.008 9
	41 ← 40	142 927.713 6	-0.004 8		41 ← 40	143 369.784 1	0.008 2
	42 ← 41	146 410.058 0	-0.001 0		42 ← 41	146 862.368 0	-0.002 5
	46 ← 45	160 336.708 1	0.005 4		46 ← 45	160 829.638 4	-0.007 4
	47 ← 46	163 817.655 8	0.002 3		47 ← 46	164 320.660 9	0.006 5
	48 ← 47	167 298.305 3	-0.002 8		48 ← 47	167 811.331 6	0.006 6
	49 ← 48	170 778.664 2	0.003 8		49 ← 48	171 301.659 8	0.008 8
	50 ← 49	174 258.710 2	0.005 7		50 ← 49	174 791.628 9	0.003 5
	51 ← 50	177 738.446 0	0.011 6		51 ← 50	178 281.232 6	-0.008 9
	61 ← 60	212 517.138 6	-0.003 1		61 ← 60	213 156.219 2	0.001 7
	62 ← 61	215 993.015 5	-0.008 4		62 ← 61	216 641.445 2	-0.005 5
	63 ← 62	219 468.518 0	-0.003 3		63 ← 62	220 126.238 2	-0.007 7
	64 ← 63	222 943.627 2	-0.001 0		64 ← 63	223 610.598 0	0.001 2
	65 ← 64	226 418.334 7	-0.004 1		65 ← 64	227 094.498 3	0.001 4
	66 ← 65	229 892.646 0	-0.001 3		66 ← 65		
$(2\nu_5^0)^{0e}$	15 ← 14	52 092.074 8	0.006 0				
	16 ← 15	55 564.484 7	-0.001 5				
	17 ← 16	59 036.826 2	-0.002 6				
	18 ← 17	62 509.099 3	0.007 2				
	19 ← 18	65 981.295 3	0.023 8				
	20 ← 19	69 453.372 1	0.009 7				
	21 ← 20	72 925.359 9	-0.000 4				
	22 ← 21	76 397.263 5	0.002 9				
	23 ← 22	79 869.072 3	0.013 5				
	24 ← 23	83 340.767 9	0.017 6				
	25 ← 24	86 812.335 0	0.004 2				
	26 ← 25	90 283.792 8	-0.002 9				
	27 ← 26	93 755.139 9	-0.000 6				
	28 ← 27	97 226.262 6	-0.098 3 *				
	29 ← 28	100 697.428 2	-0.024 2				
	30 ← 29	104 168.397 0	-0.013 6				
	31 ← 30	107 639.212 9	-0.018 2				
	32 ← 31	111 109.888 5	-0.021 1				
	33 ← 32	114 580.426 5	-0.015 3				
	34 ← 33	118 050.828 5	0.005 1				
	35 ← 34	121 521.052 5	0.002 4				
	36 ← 35	124 991.118 6	0.001 0				
	37 ← 36	128 461.025 9	0.004 2				
	38 ← 37	131 930.763 1	0.004 8				
	39 ← 38	135 400.323 7	0.000 6				
	40 ← 39	138 869.695 5	-0.016 6				
	41 ← 40	142 338.925 7	0.004 7				
	42 ← 41	145 807.955 5	0.009 6				
	47 ← 46	163 150.165 5	-0.003 3				
	48 ← 47	166 618.015 7	0.010 2				
	49 ← 48	170 085.625 2	-0.005 2				

	50 ← 49	173 553.046 7	0.006 9			
	51 ← 50	177 020.242 6	0.012 6			
	61 ← 60	211 679.265 8	-0.003 9			
	62 ← 61	215 143.804 9	-0.005 4			
	63 ← 62	218 608.075 1	-0.014 5			
	64 ← 63	222 072.099 2	-0.005 2			
	65 ← 64	225 535.842 5	-0.008 9			
	66 ← 65	228 999.339 7	0.012 2			
$(2\nu_5^2)^{2e}$				$(2\nu_5^2)^{2f}$		
	15 ← 14	52 624.397 7	-0.007 3	15 ← 14	52 624.397 7	0.033 0
	16 ← 15	56 132.138 9	-0.027 1	16 ← 15	56 132.138 9	0.003 7
	17 ← 16	59 639.795 8	-0.028 4	17 ← 16	59 639.795 8	-0.009 1
	18 ← 17	63 147.392 4	0.019 3	18 ← 17	63 147.392 4	0.024 9
	19 ← 18	66 654.821 3	0.014 9	19 ← 18	66 654.821 3	0.004 6
	20 ← 19	70 162.125 7	0.008 0	20 ← 19	70 162.125 7	-0.020 6
	21 ← 20	73 669.324 6	0.023 8	21 ← 20	73 669.324 6	-0.025 2
	22 ← 21	77 176.381 6	0.032 5	22 ← 21	77 176.381 6	-0.039 5
	23 ← 22	80 683.332 1	0.075 6 *	23 ← 22	80 683.332 1	-0.021 6 *
	24 ← 23	84 190.059 7	0.043 0 *	24 ← 23	84 190.059 7	-0.081 7 *
	25 ← 24	87 696.671 3	0.048 0 *	25 ← 24	87 696.671 3	-0.106 6 *
	26 ← 25	91 203.095 6	0.025 5 *	26 ← 25	91 203.095 6	-0.161 3 *
	27 ← 26	94 709.453 9	0.103 2 *	27 ← 26	94 709.453 9	-0.118 1 *
	28 ← 27	98 215.592 2	0.133 2 *	28 ← 27	98 215.592 2	-0.124 7 *
	29 ← 28	101 721.538 3	0.149 6 *	29 ← 28	101 721.538 3	-0.147 2 *
	30 ← 29	105 227.304 7	0.171 1 *	30 ← 29	105 227.304 7	-0.166 5 *
	31 ← 30	108 732.903 4	0.216 0 *	31 ← 30	108 732.903 4	-0.164 5 *
	32 ← 31	112 238.005 4	-0.038 5 *	32 ← 31	112 238.448 6	-0.020 7 *
	33 ← 32	115 743.144 1	-0.052 9 *	33 ← 32	115 743.689 6	0.020 6 *
	34 ← 33	119 248.105 8	-0.034 6	34 ← 33	119 248.694 8	0.033 9
	35 ← 34	122 752.843 4	-0.024 6	35 ← 34	122 753.460 2	0.021 7
	36 ← 35	126 257.358 7	-0.015 0	36 ← 35	126 258.009 0	0.013 4
	37 ← 36	129 761.645 1	-0.006 1	37 ← 36	129 762.328 0	0.002 1
	38 ← 37	133 265.693 0	-0.001 4	38 ← 37	133 266.425 8	0.002 6
	39 ← 38	136 769.498 6	0.001 3	39 ← 38	136 770.276 0	-0.005 2
	40 ← 39	140 273.052 1	-0.001 5	40 ← 39	140 273.884 7	-0.009 0
	41 ← 40	143 776.369 2	0.011 9	41 ← 40	143 777.253 5	-0.000 9
	42 ← 41	147 279.409 5	0.007 3	42 ← 41	147 280.348 9	-0.008 2
	43 ← 42	150 782.185 6	0.003 3	43 ← 42	150 783.181 0	-0.014 6
	44 ← 43	154 284.701 8	0.010 3	44 ← 43	154 285.758 0	-0.005 7
	45 ← 44	157 786.932 1	0.008 4	45 ← 44	157 788.051 0	-0.004 1
	46 ← 45	161 288.876 4	0.003 7	46 ← 45	161 290.054 0	-0.009 7
	47 ← 46	164 790.547 7	0.015 2	47 ← 46	164 791.793 5	0.010 2
	48 ← 47	168 291.898 9	0.001 8	48 ← 47	168 293.204 0	-0.003 8
	49 ← 48	171 792.961 5	0.001 2	49 ← 48	171 794.329 7	-0.001 3
	50 ← 49	175 293.717 9	0.001 9	50 ← 49	175 295.152 9	0.005 9
	51 ← 50	178 794.148 7	-0.009 6	51 ← 50	178 795.648 7	-0.000 7
	60 ← 59	210 282.988 5	-0.032 7	60 ← 59	210 285.089 9	0.013 9
	61 ← 60	213 779.964 8	-0.026 6	61 ← 60	213 782.126 8	0.011 4
	62 ← 61	217 276.563 1	-0.017 2	62 ← 61	217 278.788 4	0.012 0
	63 ← 62	220 772.776 4	-0.005 3	63 ← 62	220 775.059 0	0.005 7
	64 ← 63	224 268.602 3	0.013 0	64 ← 63	224 270.941 5	0.001 0
	65 ← 64	227 764.029 1	0.032 4	65 ← 64	227 766.407 2	-0.025 1
$(3\nu_5^1)^{1e}$				$(3\nu_5^1)^{1f}$		
	15 ← 14			15 ← 14	52 601.360 3	-0.032 4
	16 ← 15			16 ← 15	56 107.707 3	0.014 4
	17 ← 16			17 ← 16	59 613.885 8	-0.018 6
	18 ← 17			18 ← 17	63 120.060 6	0.039 1
	19 ← 18			19 ← 18	66 626.060 2	0.021 3
	20 ← 19			20 ← 19	70 131.954 4	0.003 3

21 ← 20			21 ← 20	73 637.754 8	0.002 4
22 ← 21			22 ← 21	77 143.442 8	0.005 2
23 ← 22			23 ← 22	80 649.014 6	0.013 6
24 ← 23			24 ← 23	84 154.447 8	0.010 5
25 ← 24			25 ← 24	87 659.740 9	-0.000 2
26 ← 25			26 ← 25	91 164.905 0	-0.001 7
27 ← 26			27 ← 26	94 669.926 4	-0.002 5
28 ← 27			28 ← 27	98 174.778 4	-0.023 9 *
29 ← 28	101 328.141 9	0.014 7	29 ← 28	101 679.501 1	-0.020 3
30 ← 29	104 820.755 0	0.002 5	30 ← 29	105 184.075 4	-0.005 4
31 ← 30	108 313.219 9	-0.011 2	31 ← 30	108 688.463 1	-0.012 0
32 ← 31	111 805.558 7	0.000 4	32 ← 31	112 192.686 7	-0.012 4
33 ← 32	115 297.714 9	-0.014 3	33 ← 32	115 696.729 8	-0.017 5
34 ← 33	118 789.743 7	0.004 5	34 ← 33	119 200.616 8	0.002 4
35 ← 34	122 281.585 2	0.001 7	35 ← 34	122 704.295 8	0.000 7
36 ← 35	125 773.251 1	-0.006 1	36 ← 35	126 207.787 7	0.003 6
37 ← 36	129 264.751 9	-0.003 9	37 ← 36	129 711.075 8	-0.000 2
38 ← 37	132 756.080 1	0.005 7	38 ← 37	133 214.167 8	0.002 1
39 ← 38	136 247.215 3	0.007 0	39 ← 38	136 717.045 9	-0.001 9
40 ← 39	139 738.148 9	-0.004 1	40 ← 39	140 219.712 0	-0.005 1
41 ← 40	143 228.906 4	0.002 8	41 ← 40	143 722.174 2	0.005 9
42 ← 41	146 719.448 1	-0.007 3	42 ← 41	147 224.396 5	0.000 1
46 ← 45	160 679.594 6	0.011 6	46 ← 45	161 230.973 0	0.000 5
47 ← 46	164 169.073 8	0.002 0	47 ← 46	164 732.006 9	0.000 1
48 ← 47	167 658.330 5	-0.003 6	48 ← 47	168 232.790 8	0.003 8
49 ← 48	171 147.373 1	0.007 7	49 ← 48	171 733.316 9	0.008 9
50 ← 49	174 636.165 1	0.003 9	50 ← 49	175 233.564 1	-0.000 6
51 ← 50	178 124.703 2	-0.013 6	51 ← 50	178 733.557 4	0.005 2
60 ← 59			60 ← 59	210 220.495 3	-0.007 0
61 ← 60	212 996.076 7	-0.002 7	61 ← 60	213 717.523 6	-0.001 5
62 ← 61	216 481.694 3	-0.004 5	62 ← 61	217 214.219 6	-0.005 1
63 ← 62	219 967.020 0	-0.005 0	63 ← 62	220 710.597 6	0.001 1
64 ← 63	223 452.056 7	0.003 1	64 ← 63	224 206.629 6	-0.006 0
65 ← 64	226 936.787 9	0.007 5	65 ← 64	227 702.338 2	0.000 7
$(3\nu_5^3)^{3e}$			$(3\nu_5^3)^{3f}$		
15 ← 14	52 849.440 8	0.001 3	15 ← 14	52 849.440 8	0.001 3
16 ← 15	56 372.218 4	-0.004 6	16 ← 15	56 372.218 4	-0.004 6
17 ← 16	59 894.892 6	-0.014 8	17 ← 16	59 894.892 6	-0.014 8
18 ← 17	63 417.506 6	0.020 1	18 ← 17	63 417.506 6	0.020 1
19 ← 18	66 939.971 2	0.017 1	19 ← 18	66 939.971 2	0.017 1
20 ← 19	70 462.306 5	0.002 3	20 ← 19	70 462.306 5	0.002 3
21 ← 20	73 984.526 4	-0.004 1	21 ← 20	73 984.526 4	-0.004 1
22 ← 21	77 506.632 1	0.005 3	22 ← 21	77 506.632 1	0.005 3
23 ← 22	81 028.599 0	0.011 9	23 ← 22	81 028.599 0	0.011 9
24 ← 23	84 550.438 6	0.033 5	24 ← 23	84 550.438 6	0.033 5
25 ← 24	88 072.085 9	0.011 1	25 ← 24	88 072.085 9	0.011 1
26 ← 25	91 593.595 4	0.005 5	26 ← 25	91 593.595 4	0.005 5
27 ← 26	95 114.951 3	0.006 8	27 ← 26	95 114.951 3	0.006 8
28 ← 27	98 636.114 5	-0.017 8	28 ← 27	98 636.114 5	-0.017 8
29 ← 28	102 157.136 6	-0.010 7	29 ← 28	102 157.136 6	-0.010 7
30 ← 29	105 677.964 7	-0.018 6	30 ← 29	105 677.964 7	-0.018 6
31 ← 30	109 198.626 1	-0.008 2	31 ← 30	109 198.626 1	-0.008 2
32 ← 31	112 719.069 5	-0.024 5	32 ← 31	112 719.069 5	-0.024 5
33 ← 32	116 239.341 1	-0.015 5	33 ← 32	116 239.341 1	-0.015 5
34 ← 33	119 759.420 1	0.004 3	34 ← 33	119 759.420 1	0.004 3
35 ← 34	123 279.233 7	-0.032 0	35 ← 34	123 279.233 7	-0.032 0
36 ← 35	126 798.894 3	-0.005 8	36 ← 35	126 798.894 3	-0.005 8
37 ← 36	130 318.322 3	0.009 3	37 ← 36	130 318.322 3	0.009 3
38 ← 37	133 837.509 7	0.011 3	38 ← 37	133 837.509 7	0.011 3

	39 ← 38	137 356.445 3	-0.004 9		39 ← 38	137 356.445 3	-0.004 9
	40 ← 39	140 875.166 7	0.004 4		40 ← 39	140 875.166 7	0.004 4
	41 ← 40	144 393.641 8	0.012 9		41 ← 40	144 393.641 8	0.012 9
	42 ← 41	147 911.845 3	0.001 5		42 ← 41	147 911.845 3	0.001 5
	46 ← 45	161 982.080 2	0.012 7		46 ← 45	161 982.080 2	0.012 7
	47 ← 46	165 498.929 7	-0.004 8		47 ← 46	165 498.929 7	-0.004 8
	48 ← 47	169 015.522 0	0.007 9		48 ← 47	169 015.522 0	0.007 9
	49 ← 48	172 531.794 9	-0.005 4		49 ← 48	172 531.794 9	-0.005 4
	50 ← 49	176 047.795 4	0.008 3		50 ← 49	176 047.795 4	0.008 3
	60 ← 59	211 189.895 8	-0.004 1		60 ← 59	211 189.895 8	-0.004 1
	61 ← 60	214 702.200 0	-0.007 1		61 ← 60	214 702.200 0	-0.007 1
	62 ← 61	218 214.144 5	-0.000 5		62 ← 61	218 214.144 5	-0.000 5
	63 ← 62	221 725.696 6	-0.011 1		63 ← 62	221 725.696 6	-0.011 1
	64 ← 63	225 236.901 7	0.012 2		64 ← 63	225 236.901 7	0.012 2
	65 ← 64	228 747.677 4	-0.007 4		65 ← 64	228 747.677 4	-0.007 4
$(4\nu_5^0)^{0e}$	15 ← 14	52 538.338 2	0.003 9				
	16 ← 15	56 040.646 0	-0.005 2				
	17 ← 16	59 542.912 2	-0.009 9				
	18 ← 17	63 045.191 2	0.047 3				
	19 ← 18	66 547.335 6	0.021 8				
	20 ← 19	70 049.432 7	0.003 8				
	21 ← 20	73 551.485 4	-0.001 0				
	22 ← 21	77 053.487 3	0.004 0				
	23 ← 22	80 555.429 3	0.012 4				
	24 ← 23	84 057.294 7	0.010 5				
	25 ← 24	87 559.082 1	-0.000 3				
	26 ← 25	91 060.800 8	-0.007 8				
	27 ← 26	94 562.459 1	-0.000 9				
	28 ← 27	98 063.946 9	-0.086 8 *				
	29 ← 28	101 565.501 6	-0.025 3				
	30 ← 29	105 066.920 7	-0.016 0				
	31 ← 30	108 568.251 8	-0.008 4				
	32 ← 31	112 069.473 2	-0.021 5				
	33 ← 32	115 570.622 1	-0.015 2				
	34 ← 33	119 071.684 3	-0.000 8				
	35 ← 34	122 572.636 3	0.001 0				
	36 ← 35	126 073.481 8	-0.003 2				
	37 ← 36	129 574.228 7	-0.002 9				
	38 ← 37	133 074.875 6	0.003 6				
	39 ← 38	136 575.402 2	-0.001 3				
	40 ← 39	140 075.832 3	0.008 9				
	41 ← 40	143 576.135 5	0.006 8				
	42 ← 41	147 076.312 7	-0.003 9				
	46 ← 45	161 075.836 6	-0.002 3				
	47 ← 46	164 575.402 0	0.003 9				
	48 ← 47	168 074.827 7	0.004 5				
	49 ← 48	171 574.122 0	0.010 5				
	50 ← 49	175 073.261 0	0.001 0				
	51 ← 50	178 572.273 2	0.007 1				
	60 ← 59	210 056.449 1	-0.006 9				
	61 ← 60	213 553.881 6	-0.004 7				
	62 ← 61	217 051.132 5	-0.011 5				
	63 ← 62	220 548.225 2	-0.001 2				
	64 ← 63	224 045.128 3	-0.002 6				
	65 ← 64	227 541.854 4	-0.000 2				
$(4\nu_5^2)^{2e}$	16 ← 15	56 332.441 3	0.016 7				
	23 ← 22	80 971.574 8	0.008 6				
				$(4\nu_5^2)^{2f}$			
	16 ← 15	56 332.828 3	0.003 7		16 ← 15	56 332.828 3	0.003 7
	23 ← 22	80 972.782 5	0.024 2		23 ← 22	80 972.782 5	0.024 2

	24 ← 23	84 490.975 8	0.037 3		24 ← 23	84 492.335 6	0.041 6
	25 ← 24	88 010.148 4	-0.018 1		25 ← 24	88 011.684 6	-0.015 4
	26 ← 25	91 529.208 5	-0.035 8		26 ← 25	91 530.954 6	-0.016 2
	27 ← 26	95 048.149 7	-0.016 0		27 ← 26	95 050.089 6	-0.011 5
	28 ← 27	98 566.908 4	-0.016 5		28 ← 27	98 569.073 5	-0.012 2
	29 ← 28	102 085.506 6	-0.009 3		29 ← 28	102 087.908 4	-0.010 7
	30 ← 29	105 603.945 3	0.012 8		30 ← 29	105 606.591 2	-0.004 8
	31 ← 30	109 122.184 5	0.015 6		31 ← 30	109 125.113 2	0.002 0
	32 ← 31	112 640.204 2	-0.014 8		32 ← 31	112 643.442 2	-0.017 1
	33 ← 32	116 158.061 4	-0.015 5		33 ← 32	116 161.624 5	-0.010 6
	34 ← 33	119 675.743 8	0.007 3		34 ← 33	119 679.635 2	0.002 0
	35 ← 34	123 193.194 3	0.002 4		35 ← 34	123 197.449 1	0.000 6
	36 ← 35	126 710.447 8	0.010 7		36 ← 35	126 715.084 8	0.009 2
	37 ← 36	130 227.473 7	0.007 6		37 ← 36	130 232.511 6	0.002 4
	38 ← 37	133 744.276 5	0.003 6		38 ← 37	133 749.744 2	-0.000 1
	39 ← 38	137 260.849 0	-0.002 5		39 ← 38	137 266.781 6	0.006 2
	40 ← 39	140 777.200 2	0.004 2		40 ← 39	140 783.600 1	0.002 6
	41 ← 40	144 293.310 7	0.010 3		41 ← 40	144 300.215 1	0.009 9
	42 ← 41	147 809.175 2	0.016 5		42 ← 41	147 816.601 1	0.007 6
	46 ← 45	161 870.003 7	-0.007 7		46 ← 45	161 879.856 3	0.008 1
	47 ← 46	165 384.538 4	-0.011 3		47 ← 46	165 395.045 1	-0.016 4
	48 ← 47	168 898.809 2	0.003 2		48 ← 47	168 910.025 9	0.001 4
	49 ← 48	172 412.772 8	-0.001 7		49 ← 48	172 424.727 4	-0.004 5
	50 ← 49	175 926.445 9	-0.003 3		50 ← 49	175 939.181 4	0.002 6
	60 ← 59	211 045.717 8	-0.009 2		60 ← 59	211 068.202 0	-0.004 7
	61 ← 60	214 555.766 8	-0.010 5		61 ← 60	214 579.458 8	0.003 2
	62 ← 61	218 065.462 6	0.000 2		62 ← 61	218 090.377 4	-0.006 8
	63 ← 62	221 574.772 5	-0.004 0		63 ← 62	221 600.992 7	0.005 3
	64 ← 63	225 083.720 7	0.007 1		64 ← 63	225 111.260 6	0.000 1
	65 ← 64	228 592.280 8	0.012 8		65 ← 64	228 621.199 6	0.001 1
$(4\nu_5^4)^{4e}$	15 ← 14	53 067.836 6	0.003 5	$(4\nu_5^4)^{4f}$	15 ← 14	53 067.836 6	0.003 5
	16 ← 15	56 605.184 8	0.002 3		16 ← 15	56 605.184 8	0.002 3
	17 ← 16	60 142.432 0	-0.002 0		17 ← 16	60 142.432 0	-0.002 0
	18 ← 17	63 679.599 1	0.017 6		18 ← 17	63 679.599 1	0.017 6
	19 ← 18	67 216.641 6	0.022 7		19 ← 18	67 216.641 6	0.022 7
	20 ← 19	70 753.541 9	0.001 7		20 ← 19	70 753.541 9	0.001 7
	21 ← 20	74 290.334 0	-0.005 2		21 ← 20	74 290.334 0	-0.005 2
	22 ← 21	77 827.011 9	0.002 1		22 ← 21	77 827.011 9	0.002 1
	23 ← 22	81 363.573 9	0.027 9 *		23 ← 22	81 363.573 9	0.027 9 *
	24 ← 23	84 899.967 8	0.026 1 *		24 ← 23	84 899.967 8	0.026 1 *
	25 ← 24	88 436.135 4	-0.055 5 *		25 ← 24	88 436.135 4	-0.055 5 *
	26 ← 25	91 972.255 7	-0.031 7 *		26 ← 25	91 972.255 7	-0.031 7 *
	27 ← 26	95 508.211 0	-0.014 2		27 ← 26	95 508.211 0	-0.014 2
	28 ← 27	99 043.990 0	-0.008 3		28 ← 27	99 043.990 0	-0.008 3
	29 ← 28	102 579.594 2	-0.006 4		29 ← 28	102 579.594 2	-0.006 4
	30 ← 29	106 115.017 2	-0.008 8		30 ← 29	106 115.017 2	-0.008 8
	31 ← 30	109 650.268 7	0.000 1		31 ← 30	109 650.268 7	0.000 1
	32 ← 31	113 185.310 2	-0.012 1		32 ← 31	113 185.310 2	-0.012 1
	33 ← 32	116 720.175 5	-0.005 6		33 ← 32	116 720.175 5	-0.005 6
	34 ← 33	120 254.843 3	0.004 3		34 ← 33	120 254.843 3	0.004 3
	35 ← 34	123 789.293 8	0.003 9		35 ← 34	123 789.293 8	0.003 9
	36 ← 35	127 323.534 7	0.006 7		36 ← 35	127 323.534 7	0.006 7
	37 ← 36	130 857.548 0	0.001 0		37 ← 36	130 857.548 0	0.001 0
	38 ← 37	134 391.587 2	0.246 0 *		38 ← 37	134 391.587 2	0.246 0 *
	39 ← 38	137 924.898 8	-0.005 7		39 ← 38	137 924.898 8	-0.005 7
	40 ← 39	141 458.230 1	-0.000 9		40 ← 39	141 458.230 1	-0.000 9
	41 ← 40	144 991.317 5	0.002 9		41 ← 40	144 991.317 5	0.002 9
	46 ← 45	162 652.887 7	0.005 0		46 ← 45	162 652.887 7	0.005 0

	47 ← 46	166 184.392 0	0.007 2		47 ← 46	166 184.392 0	0.007 2
	48 ← 47	169 715.607 8	0.005 2		48 ← 47	169 715.607 8	0.005 2
	49 ← 48	173 246.531 6	0.001 3		49 ← 48	173 246.531 6	0.001 3
	50 ← 49	176 777.156 2	-0.005 7		50 ← 49	176 777.156 2	-0.005 7
	60 ← 59	212 065.907 9	-0.003 9		60 ← 59	212 065.907 9	-0.003 9
	61 ← 60	215 592.896 3	-0.006 3		61 ← 60	215 592.896 3	-0.006 3
	62 ← 61	219 119.528 1	0.000 5		62 ← 61	219 119.528 1	0.000 5
	63 ← 62	222 645.773 1	-0.008 2		63 ← 62	222 645.773 1	-0.008 2
	64 ← 63	226 171.662 1	0.004 2		64 ← 63	226 171.662 1	0.004 2
	65 ← 64	229 697.155 0	0.003 2		65 ← 64	229 697.155 0	0.003 2
$(5\nu_5^1)^{1e}$	15 ← 14	52 727.462 0	0.001 3	$(5\nu_5^1)^{1f}$	15 ← 14	52 950.669 3	-0.004 7
	16 ← 15	56 242.279 7	-0.011 2		16 ← 15	56 480.334 7	-0.010 0
	17 ← 16	59 757.042 5	-0.013 9		17 ← 16	60 009.930 4	-0.012 6
	18 ← 17	63 271.785 2	0.031 8		18 ← 17	63 539.486 1	0.021 7
	19 ← 18	66 786.399 5	0.021 7		19 ← 18	67 068.923 6	0.019 2
	20 ← 19	70 300.932 1	0.006 4		20 ← 19	70 598.260 9	0.002 4
	21 ← 20	73 815.397 3	0.004 4		21 ← 20	74 127.525 9	0.003 7
	22 ← 21	77 329.781 7	0.006 2		22 ← 21	77 656.697 2	0.006 1
	23 ← 22	80 844.082 9	0.013 4		23 ← 22	81 185.773 8	0.013 3
	24 ← 23	84 358.276 0	0.005 1		24 ← 23	84 714.732 8	0.006 7
	25 ← 24	87 872.376 4	0.000 7		25 ← 24	88 243.584 7	0.001 3
	26 ← 25	91 386.380 1	0.000 1		26 ← 25	91 772.327 8	-0.000 0
	27 ← 26	94 900.273 2	-0.006 6		27 ← 26	95 300.951 6	-0.003 3
	28 ← 27	98 413.970 9	-0.100 2 *		28 ← 27	98 829.424 1	-0.036 2 *
	29 ← 28	101 927.724 7	-0.025 2		29 ← 28	102 357.818 8	-0.020 6
	30 ← 29	105 441.298 6	-0.013 6		30 ← 29	105 886.070 2	-0.017 7
	31 ← 30	108 954.739 0	-0.015 3		31 ← 30	109 414.200 6	-0.000 6
	32 ← 31	112 468.055 1	-0.016 9		32 ← 31	112 942.164 3	-0.010 6
	33 ← 32	115 981.248 9	-0.012 5		33 ← 32	116 469.991 4	-0.013 2
	34 ← 33	119 494.323 1	0.004 4		34 ← 33	119 997.682 2	-0.003 6
	35 ← 34	123 007.243 2	0.003 3		35 ← 34	123 525.215 9	0.001 9
	36 ← 35	126 520.026 9	0.005 9		36 ← 35	127 052.581 0	-0.004 0
	37 ← 36	130 032.653 8	-0.004 4		37 ← 36	130 579.799 2	0.005 0
	38 ← 37	133 545.148 0	0.000 4		38 ← 37	134 106.842 8	0.005 5
	39 ← 38	137 057.487 2	0.002 0		39 ← 38	137 633.721 8	0.012 0
	40 ← 39	140 569.673 1	0.005 9		40 ← 39	141 160.408 2	0.000 9
	41 ← 40	144 081.699 1	0.009 3		41 ← 40	144 686.924 0	-0.001 5
	42 ← 41	147 593.550 1	0.001 2		42 ← 41		
	46 ← 45	161 639.277 1	0.002 2		46 ← 45	162 316.672 2	-0.000 5
	47 ← 46	165 150.268 1	0.008 6		47 ← 46	165 842.027 6	0.004 8
$(5\nu_5^3)^{3e}$	48 ← 47	168 661.052 7	-0.005 0	$(5\nu_5^3)^{3f}$	48 ← 47	169 367.175 8	0.012 7
	49 ← 48	172 171.664 4	-0.001 4		49 ← 48	172 892.085 5	-0.003 7
	50 ← 49	175 682.085 4	0.005 6		50 ← 49	176 416.857 4	0.060 7 *
	60 ← 59	210 774.719 1	-0.005 7		60 ← 59	211 650.904 7	-0.002 5
	61 ← 60	214 282.752 8	-0.005 1		61 ← 60	215 172.879 0	-0.049 1
	62 ← 61	217 790.555 8	0.003 5		62 ← 61	218 694.687 5	0.008 3
	63 ← 62	221 298.096 6	-0.007 9		63 ← 62	222 216.157 3	0.000 8
	64 ← 63	224 805.410 3	-0.000 6		64 ← 63	225 737.356 7	0.000 9
	65 ← 64	228 312.470 0	0.002 3		65 ← 64	229 258.291 3	0.018 5
	16 ← 15	56 609.602 6	-0.005 5		16 ← 15	56 609.602 6	-0.011 4
	17 ← 16	60 147.152 2	-0.014 5		17 ← 16	60 147.152 2	-0.019 8
	18 ← 17	63 684.646 6	0.019 8		18 ← 17	63 684.646 6	0.015 1
	19 ← 18	67 222.000 0	0.017 3		19 ← 18	67 222.000 0	0.013 5
	20 ← 19	70 759.227 5	-0.001 0		20 ← 19	70 759.227 5	-0.004 0
	21 ← 20	74 296.356 9	-0.001 7		21 ← 20	74 296.356 9	-0.003 6
	22 ← 21	77 833.368 5	0.001 5		22 ← 21	77 833.368 5	0.000 6
	23 ← 22	81 370.256 3	0.008 2		23 ← 22	81 370.256 3	0.008 4

	24 ← 23	84 907.027 5	0.031 5		24 ← 23	84 907.027 5	0.032 8
	25 ← 24	88 443.611 2	0.006 1		25 ← 24	88 443.611 2	0.008 5
	26 ← 25	91 980.071 4	0.001 9		26 ← 25	91 980.071 4	0.005 3
	27 ← 26	95 516.385 7	0.002 1		27 ← 26	95 516.385 7	0.006 6
	28 ← 27	99 052.525 6	-0.015 9		28 ← 27	99 052.525 6	-0.010 5
	29 ← 28	102 588.522 9	-0.014 5		29 ← 28	102 588.522 9	-0.008 5
	30 ← 29	106 124.347 5	-0.018 2		30 ← 29	106 124.347 5	-0.011 7
	31 ← 30	109 660.008 5	-0.012 2		31 ← 30	109 660.008 5	-0.005 4
	32 ← 31	113 195.469 2	-0.027 3		32 ← 31	113 195.469 2	-0.020 6
	33 ← 32	116 730.769 3	-0.018 1		33 ← 32	116 730.769 3	-0.011 9
	34 ← 33	120 265.882 5	-0.005 2		34 ← 33	120 265.882 5	0.000 1
	35 ← 34	123 800.790 2	-0.001 5		35 ← 34	123 800.790 2	0.002 4
	36 ← 35	127 335.501 7	0.008 1		36 ← 35	127 335.501 7	0.009 9
	37 ← 36	130 869.992 8	0.005 0		37 ← 36	130 869.992 8	0.004 2
	38 ← 37	134 404.284 7	0.016 2		38 ← 37	134 404.284 7	0.011 9
	39 ← 38	137 938.333 7	0.003 7		39 ← 38	137 938.333 7	-0.004 9
	40 ← 39	141 472.177 9	0.011 3		40 ← 39	141 472.177 9	-0.002 6
	41 ← 40	145 005.786 2	0.013 6		41 ← 40	145 005.786 2	-0.006 7
	46 ← 45	162 670.200 6	0.055 9 *		46 ← 45	162 670.200 6	-0.016 2 *
	47 ← 46	166 202.310 5	0.062 7 *		47 ← 46	166 202.310 5	-0.024 7 *
	48 ← 47	169 734.150 7	0.070 2 *		48 ← 47	169 734.150 7	-0.034 6 *
	49 ← 48	173 265.711 1	0.073 8 *		49 ← 48	173 265.711 1	-0.050 4 *
	50 ← 49	176 797.002 2	0.089 8 *		50 ← 49	176 797.002 2	-0.056 2 *
	60 ← 59	212 092.926 4	-0.009 9		60 ← 59	212 093.484 2	0.015 4
	61 ← 60	215 620.725 0	-0.017 6		61 ← 60	215 621.360 7	0.025 2
	62 ← 61	219 148.176 1	-0.024 0		62 ← 61	219 148.874 3	0.016 0
	63 ← 62	222 675.302 8	-0.000 4		63 ← 62	222 676.043 3	0.011 4
	64 ← 63	226 202.052 3	0.006 0		64 ← 63	226 202.836 9	-0.014 1
	65 ← 64	229 728.448 8	0.025 0		65 ← 64	229 729.275 5	-0.034 8
$(5\nu_5^5)^{5e}$	15 ← 14	53 279.511 5	0.002 1	$(5\nu_5^5)^{5f}$	15 ← 14	53 279.511 5	0.002 1
	16 ← 15	56 830.965 8	-0.005 8		16 ← 15	56 830.965 8	-0.005 8
	17 ← 16	60 382.344 1	0.007 9		17 ← 16	60 382.344 1	0.007 9
	18 ← 17	63 933.607 1	0.010 1		18 ← 17	63 933.607 1	0.010 1
	19 ← 18	67 484.748 3	0.000 3		19 ← 18	67 484.748 3	0.000 3
	20 ← 19	71 035.783 5	0.000 5		20 ← 19	71 035.783 5	0.000 5
	21 ← 20	74 586.701 8	0.005 8		21 ← 20	74 586.701 8	0.005 8
	22 ← 21	78 137.491 2	0.010 3		22 ← 21	78 137.491 2	0.010 3
	23 ← 22	81 688.139 1	0.007 4		23 ← 22	81 688.139 1	0.007 4
	24 ← 23	85 238.641 8	-0.000 4		24 ← 23	85 238.641 8	-0.000 4
	25 ← 24	88 789.002 9	-0.003 6		25 ← 24	88 789.002 9	-0.003 6
	26 ← 25	92 339.190 4	-0.028 1		26 ← 25	92 339.190 4	-0.028 1
	27 ← 26	95 889.267 4	-0.004 7		27 ← 26	95 889.267 4	-0.004 7
	28 ← 27	99 439.160 3	-0.001 1		28 ← 27	99 439.160 3	-0.001 1
	29 ← 28	102 988.882 6	0.002 5		29 ← 28	102 988.882 6	0.002 5
	30 ← 29	106 538.408 1	-0.014 3		30 ← 29	106 538.408 1	-0.014 3
	31 ← 30	110 087.777 5	-0.004 7		31 ← 30	110 087.777 5	-0.004 7
	32 ← 31	113 636.945 5	-0.008 0		32 ← 31	113 636.945 5	-0.008 0
	33 ← 32	117 185.937 7	0.007 4		33 ← 32	117 185.937 7	0.007 4
	34 ← 33	120 734.713 6	0.007 1		34 ← 33	120 734.713 6	0.007 1
	35 ← 34	124 283.279 1	0.002 9		35 ← 34	124 283.279 1	0.002 9
	36 ← 35	127 831.632 2	-0.001 2		36 ← 35	127 831.632 2	-0.001 2
	37 ← 36	131 379.776 0	0.003 9		37 ← 36	131 379.776 0	0.003 9
	38 ← 37	134 927.693 1	0.006 8		38 ← 37	134 927.693 1	0.006 8
	39 ← 38	138 475.378 8	0.008 7		39 ← 38	138 475.378 8	0.008 7
	40 ← 39	142 022.825 1	0.007 7		40 ← 39	142 022.825 1	0.007 7
	41 ← 40	145 570.019 0	-0.003 4		41 ← 40	145 570.019 0	-0.003 4
	46 ← 45	163 302.183 0	-0.021 1		46 ← 45	163 302.183 0	-0.021 1
	47 ← 46	166 847.825 1	-0.005 2		47 ← 46	166 847.825 1	-0.005 2

	48 ← 47	170 393.172 8	-0.000 0		48 ← 47	170 393.172 8	-0.000 0
	49 ← 48	173 938.230 0	0.004 4		49 ← 48	173 938.230 0	0.004 4
	50 ← 49	177 482.994 9	0.012 0		50 ← 49	177 482.994 9	0.012 0
	60 ← 59	212 913.010 1	-0.006 6		60 ← 59	212 913.010 1	-0.006 6
	61 ← 60	216 454.138 4	-0.000 2		61 ← 60	216 454.138 4	-0.000 2
	62 ← 61	219 994.897 1	0.001 7		62 ← 61	219 994.897 1	0.001 7
	63 ← 62	223 535.281 1	-0.000 1		63 ← 62	223 535.281 1	-0.000 1
	64 ← 63	227 075.290 0	-0.000 5		64 ← 63	227 075.290 0	-0.000 5
$(6\nu_5^0)^{0e}$	15 ← 14	52 989.449 5	0.009 8				
	16 ← 15	56 521.889 3	0.003 0				
	17 ← 16	60 054.291 9	-0.005 6				
	18 ← 17	63 586.698 6	0.027 3				
	19 ← 18	67 119.029 2	0.023 8				
	20 ← 19	70 651.304 3	0.006 6				
	21 ← 20	74 183.553 6	0.007 6				
	22 ← 21	77 715.756 7	0.008 5				
	23 ← 22	81 247.916 4	0.014 4				
	24 ← 23	84 780.010 8	0.005 4				
	25 ← 24	88 312.060 6	0.004 3				
	26 ← 25	91 844.053 5	0.001 1				
	27 ← 26	95 375.993 3	0.001 7				
	28 ← 27	98 907.795 9	-0.076 0 *				
	29 ← 28	102 439.680 2	-0.010 9				
	30 ← 29	105 971.435 6	-0.011 5				
	31 ← 30	109 503.127 0	-0.010 8				
	32 ← 31	113 034.734 2	-0.026 9				
	33 ← 32	116 566.293 6	-0.021 4				
	34 ← 33	120 097.790 0	-0.007 3				
	35 ← 34	123 629.201 9	-0.004 1				
	36 ← 35	127 160.530 8	-0.008 3				
	37 ← 36	130 691.791 4	-0.003 1				
	38 ← 37	134 222.957 4	-0.012 8				
	39 ← 38	137 754.062 1	-0.002 0				
	40 ← 39	141 285.071 4	-0.002 8				
	46 ← 45	162 469.267 6	0.003 0				
	47 ← 46	165 999.634 2	0.001 3				
	48 ← 47	169 529.913 7	0.012 0				
	49 ← 48	173 060.081 7	0.012 5				
	50 ← 49	176 590.150 8	0.017 4				
	60 ← 59	211 884.700 9	0.011 7				
	61 ← 60	215 413.514 4	0.017 9				
	62 ← 61	218 942.168 2	-0.010 8				
	63 ← 62	222 470.737 7	0.002 8				
	64 ← 63	225 999.150 5	-0.012 1				
	65 ← 64	229 527.429 0	-0.031 3				
$(6\nu_5^2)^{2e}$	18 ← 17	63 730.997 2	0.012 1	$(6\nu_5^2)^{2f}$	18 ← 17	63 732.947 9	0.025 4
	19 ← 18	67 270.812 7	0.010 8		19 ← 18	67 273.103 7	0.019 4
	20 ← 19	70 810.473 9	-0.016 0		20 ← 19	70 813.164 7	0.008 7
	21 ← 20	74 350.045 4	0.003 0		21 ← 20	74 353.143 3	0.010 3
	22 ← 21	77 889.459 3	0.006 6		22 ← 21	77 893.013 7	0.003 3
	23 ← 22	81 428.726 1	0.012 2		23 ← 22	81 432.795 5	0.011 8
	24 ← 23	84 967.828 3	0.009 0		24 ← 23	84 972.474 9	0.026 8
	25 ← 24	88 506.752 0	-0.010 0		25 ← 24	88 511.991 1	-0.007 8
	26 ← 25	92 045.520 8	-0.014 6		26 ← 25	92 051.408 3	-0.023 2
	27 ← 26	95 584.124 4	-0.008 1		27 ← 26	95 590.727 6	-0.013 5
	28 ← 27	99 122.533 1	-0.013 6		28 ← 27	99 129.899 4	-0.023 6
	29 ← 28	102 660.766 0	-0.005 0		29 ← 28	102 668.958 0	-0.014 7

$(6\nu_5^4)^{4e}$	30 \leftarrow 29	106 198.791 1	-0.007 7		30 \leftarrow 29	106 207.869 9	-0.015 6
	31 \leftarrow 30	109 736.626 4	0.003 2		31 \leftarrow 30	109 746.652 7	-0.004 0
	32 \leftarrow 31	113 274.226 7	-0.010 8		32 \leftarrow 31	113 285.264 1	-0.017 5
	33 \leftarrow 32	116 811.628 6	-0.006 1		33 \leftarrow 32	116 823.745 8	-0.009 8
	34 \leftarrow 33	120 348.812 7	0.004 4		34 \leftarrow 33	120 362.066 5	-0.007 6
	35 \leftarrow 34	123 885.757 0	0.005 8		35 \leftarrow 34	123 900.231 9	-0.000 5
	36 \leftarrow 35	127 422.465 9	0.009 1		36 \leftarrow 35	127 438.231 7	0.005 8
	37 \leftarrow 36	130 958.924 3	0.006 1		37 \leftarrow 36	130 976.053 8	0.003 7
	38 \leftarrow 37	134 495.138 1	0.009 5		38 \leftarrow 37	134 513.706 8	0.006 5
	39 \leftarrow 38	138 031.083 5	0.002 2		39 \leftarrow 38	138 051.182 1	0.010 2
	40 \leftarrow 39	141 566.773 2	0.003 9		40 \leftarrow 39	141 588.469 2	0.008 8
	41 \leftarrow 40	145 102.189 3	0.003 3		41 \leftarrow 40	145 125.570 3	0.009 2
	46 \leftarrow 45	162 774.965 6	0.006 3		46 \leftarrow 45	162 808.089 6	0.000 7
	47 \leftarrow 46	166 308.605 1	0.000 9		47 \leftarrow 46	166 343.976 7	0.009 1
	48 \leftarrow 47	169 841.925 8	-0.004 2		48 \leftarrow 47	169 879.632 3	0.005 6
	49 \leftarrow 48	173 374.923 8	-0.006 0		49 \leftarrow 48	173 415.057 8	-0.004 1
	50 \leftarrow 49	176 907.594 8	-0.001 9		50 \leftarrow 49	176 950.262 8	-0.005 7
	60 \leftarrow 59	212 214.443 8	-0.010 7		60 \leftarrow 59	212 288.780 3	-0.008 5
	61 \leftarrow 60	215 742.996 0	-0.012 4		61 \leftarrow 60	215 821.181 6	-0.007 6
	62 \leftarrow 61	219 271.129 1	-0.018 1		62 \leftarrow 61	219 353.312 5	0.004 3
$(6\nu_5^4)^{4f}$	63 \leftarrow 62	222 798.861 1	-0.002 9		63 \leftarrow 62	222 885.141 9	0.000 5
	64 \leftarrow 63	226 326.161 1	0.009 0		64 \leftarrow 63	226 416.685 4	0.000 8
	65 \leftarrow 64	229 853.028 6	0.024 2		65 \leftarrow 64	229 947.932 9	-0.000 6
	15 \leftarrow 14	53 308.807 3	-0.008 9		15 \leftarrow 14	53 308.807 3	-0.008 9
	16 \leftarrow 15	56 862.254 0	0.003 4		16 \leftarrow 15	56 862.254 0	0.003 4
	17 \leftarrow 16	60 415.590 7	-0.000 1		17 \leftarrow 16	60 415.590 7	-0.000 1
	18 \leftarrow 17	63 968.848 8	0.017 8		18 \leftarrow 17	63 968.848 8	0.017 8
	19 \leftarrow 18	67 521.985 6	0.020 2		19 \leftarrow 18	67 521.985 6	0.020 2
	20 \leftarrow 19	71 074.986 4	-0.001 6		20 \leftarrow 19	71 074.986 4	-0.001 6
	21 \leftarrow 20	74 627.894 7	0.001 7		21 \leftarrow 20	74 627.894 7	0.001 7
	22 \leftarrow 21	78 180.678 1	0.003 5		22 \leftarrow 21	78 180.678 1	0.003 5
	23 \leftarrow 22	81 733.357 7	0.030 9 *		23 \leftarrow 22	81 733.357 7	0.030 9 *
	24 \leftarrow 23	85 285.842 8	-0.001 1 *		24 \leftarrow 23	85 285.842 8	-0.001 1 *
	25 \leftarrow 24	88 838.219 2	-0.000 8 *		25 \leftarrow 24	88 838.219 2	-0.000 8 *
	26 \leftarrow 25	92 390.402 7	-0.046 6 *		26 \leftarrow 25	92 390.402 7	-0.046 6 *
	27 \leftarrow 26	95 942.514 6	-0.011 4		27 \leftarrow 26	95 942.514 6	-0.011 4
	28 \leftarrow 27	99 494.435 6	-0.008 5		28 \leftarrow 27	99 494.435 6	-0.008 5
	29 \leftarrow 28	103 046.193 4	-0.004 5		29 \leftarrow 28	103 046.193 4	-0.004 5
	30 \leftarrow 29	106 597.773 2	-0.008 4		30 \leftarrow 29	106 597.773 2	-0.008 4
	31 \leftarrow 30	110 149.178 4	-0.010 9		31 \leftarrow 30	110 149.178 4	-0.010 9
	32 \leftarrow 31	113 700.397 3	-0.017 9		32 \leftarrow 31	113 700.397 3	-0.017 9
	33 \leftarrow 32	117 251.457 4	0.003 8		33 \leftarrow 32	117 251.457 4	0.003 8
	34 \leftarrow 33	120 802.305 4	0.006 7		34 \leftarrow 33	120 802.305 4	0.006 7
	35 \leftarrow 34	124 352.951 8	0.007 3		35 \leftarrow 34	124 352.951 8	0.007 3
	36 \leftarrow 35	127 903.392 8	0.007 3		36 \leftarrow 35	127 903.392 8	0.007 3
	37 \leftarrow 36	131 453.615 0	-0.000 7		37 \leftarrow 36	131 453.615 0	-0.000 7
	38 \leftarrow 37	135 003.601 0	-0.028 4 *		38 \leftarrow 37	135 003.601 0	-0.028 4 *
	39 \leftarrow 38	138 553.415 3	-0.005 5		39 \leftarrow 38	138 553.415 3	-0.005 5
	40 \leftarrow 39	142 102.984 3	0.000 0		40 \leftarrow 39	142 102.984 3	0.000 0
	41 \leftarrow 40	145 652.327 5	0.013 6		41 \leftarrow 40	145 652.327 5	0.013 6
	46 \leftarrow 45	163 395.258 5	0.003 7		46 \leftarrow 45	163 395.258 5	0.003 7
	47 \leftarrow 46	166 943.056 3	-0.005 1		47 \leftarrow 46	166 943.056 3	-0.005 1
	48 \leftarrow 47	170 490.596 6	0.002 5		48 \leftarrow 47	170 490.596 6	0.002 5
	49 \leftarrow 48	174 037.843 9	-0.003 5		49 \leftarrow 48	174 037.843 9	-0.003 5
	50 \leftarrow 49	177 584.818 8	0.003 4		50 \leftarrow 49	177 584.818 8	0.003 4
	60 \leftarrow 59	213 037.560 7	-0.004 4		60 \leftarrow 59	213 037.560 7	-0.004 4
	61 \leftarrow 60	216 581.016 1	-0.007 2		61 \leftarrow 60	216 581.016 1	-0.007 2
	62 \leftarrow 61	220 124.125 1	-0.003 7		62 \leftarrow 61	220 124.125 1	-0.003 7

$(6\nu_5^6)^{6e}$	63 \leftarrow 62	223 666.880 7	0.004 6	$(6\nu_5^6)^{6f}$	63 \leftarrow 62	223 666.880 7	0.004 6
	64 \leftarrow 63	227 209.262 8	0.003 2		64 \leftarrow 63	227 209.262 8	0.003 2
$(6\nu_5^6)^{6e}$	15 \leftarrow 14	53 485.153 5	0.000 8	$(6\nu_5^6)^{6f}$	15 \leftarrow 14	53 485.153 5	0.000 8
	16 \leftarrow 15	57 050.323 0	0.000 5		16 \leftarrow 15	57 050.323 0	0.000 5
	17 \leftarrow 16	60 615.395 0	0.000 8		17 \leftarrow 16	60 615.395 0	0.000 8
	18 \leftarrow 17	64 180.364 8	0.003 2		18 \leftarrow 17	64 180.364 8	0.003 2
	19 \leftarrow 18	67 745.239 2	0.020 4		19 \leftarrow 18	67 745.239 2	0.020 4
	20 \leftarrow 19	71 309.961 7	0.002 2		20 \leftarrow 19	71 309.961 7	0.002 2
	21 \leftarrow 20	74 874.579 7	0.002 0		21 \leftarrow 20	74 874.579 7	0.002 0
	22 \leftarrow 21	78 439.071 0	0.003 7		22 \leftarrow 21	78 439.071 0	0.003 7
	23 \leftarrow 22	82 003.432 4	0.010 2		23 \leftarrow 22	82 003.432 4	0.010 2
	24 \leftarrow 23	85 567.634 3	-0.001 9		24 \leftarrow 23	85 567.634 3	-0.001 9
	25 \leftarrow 24	89 131.700 3	-0.003 1		25 \leftarrow 24	89 131.700 3	-0.003 1
	26 \leftarrow 25	92 695.614 4	-0.003 2		26 \leftarrow 25	92 695.614 4	-0.003 2
	27 \leftarrow 26	96 259.376 8	0.004 0		27 \leftarrow 26	96 259.376 8	0.004 0
	28 \leftarrow 27	99 822.949 3	-0.013 5		28 \leftarrow 27	99 822.949 3	-0.013 5
	29 \leftarrow 28	103 386.382 4	0.000 8		29 \leftarrow 28	103 386.382 4	0.000 8
	30 \leftarrow 29	106 949.614 0	-0.009 2		30 \leftarrow 29	106 949.614 0	-0.009 2
	31 \leftarrow 30	110 512.668 5	-0.013 0		31 \leftarrow 30	110 512.668 5	-0.013 0
	32 \leftarrow 31	114 075.539 0	-0.011 4		32 \leftarrow 31	114 075.539 0	-0.011 4
	33 \leftarrow 32	117 638.225 9	0.002 0		33 \leftarrow 32	117 638.225 9	0.002 0
	34 \leftarrow 33	121 200.696 5	0.000 5		34 \leftarrow 33	121 200.696 5	0.000 5
	35 \leftarrow 34	124 762.961 3	0.000 7		35 \leftarrow 34	124 762.961 3	0.000 7
	36 \leftarrow 35	128 325.010 1	-0.001 6		36 \leftarrow 35	128 325.010 1	-0.001 6
	37 \leftarrow 36	131 886.845 9	0.002 6		37 \leftarrow 36	131 886.845 9	0.002 6
	38 \leftarrow 37	135 448.452 8	0.003 4		38 \leftarrow 37	135 448.452 8	0.003 4
	39 \leftarrow 38	139 009.819 5	-0.004 4		39 \leftarrow 38	139 009.819 5	-0.004 4
	40 \leftarrow 39	142 570.963 0	0.002 1		40 \leftarrow 39	142 570.963 0	0.002 1
	41 \leftarrow 40	146 131.855 9	0.001 6		41 \leftarrow 40	146 131.855 9	0.001 6
	45 \leftarrow 44	160 372.876 8	0.003 3		45 \leftarrow 44	160 372.876 8	0.003 3
	46 \leftarrow 45	163 932.448 4	-0.011 3		46 \leftarrow 45	163 932.448 4	-0.011 3
	47 \leftarrow 46	167 491.773 3	0.006 6		47 \leftarrow 46	167 491.773 3	0.006 6
	49 \leftarrow 48	174 609.526 3	0.007 3		49 \leftarrow 48	174 609.526 3	0.007 3
	50 \leftarrow 49	178 167.959 8	0.007 2		50 \leftarrow 49	178 167.959 8	0.007 2
	59 \leftarrow 58	210 179.504 3	-0.010 4		59 \leftarrow 58	210 179.504 3	-0.010 4
	60 \leftarrow 59	213 734.642 7	-0.011 7		60 \leftarrow 59	213 734.642 7	-0.011 7
	61 \leftarrow 60	217 289.432 5	0.000 0		61 \leftarrow 60	217 289.432 5	0.000 0
	62 \leftarrow 61	220 843.770 5	-0.072 8 *		62 \leftarrow 61	220 843.770 5	-0.072 8 *
	63 \leftarrow 62	224 397.880 2	-0.000 9		63 \leftarrow 62	224 397.880 2	-0.000 9
	64 \leftarrow 63	227 951.543 2	0.003 1		64 \leftarrow 63	227 951.543 2	0.003 1
$(7\nu_5^3)^{3e}$	15 \leftarrow 14	53 360.418 4	-0.012 3	$(7\nu_5^3)^{3f}$	15 \leftarrow 14	53 360.418 4	0.000 8
	16 \leftarrow 15	56 917.282 4	-0.032 6		16 \leftarrow 15	56 917.282 4	-0.019 6
	17 \leftarrow 16	60 474.092 6	-0.014 2		17 \leftarrow 16	60 474.092 6	-0.001 6
	18 \leftarrow 17	64 030.804 3	0.004 0		18 \leftarrow 17	64 030.804 3	0.015 8
	19 \leftarrow 18	67 587.393 4	0.003 7		19 \leftarrow 18	67 587.393 4	0.014 2
	20 \leftarrow 19	71 143.860 9	-0.008 4		20 \leftarrow 19	71 143.860 9	0.000 4
	21 \leftarrow 20	74 700.241 5	0.008 3		21 \leftarrow 20	74 700.241 5	0.014 8
	22 \leftarrow 21	78 256.473 2	-0.002 4		22 \leftarrow 21	78 256.473 2	0.001 1
	23 \leftarrow 22	81 812.598 2	0.007 5		23 \leftarrow 22	81 812.598 2	0.007 2
	25 \leftarrow 24	88 924.424 9	0.008 9		25 \leftarrow 24	88 924.424 9	-0.001 7
	26 \leftarrow 25	92 480.120 5	0.005 9		26 \leftarrow 25	92 480.120 5	-0.011 4
	27 \leftarrow 26	96 035.678 4	0.015 8		27 \leftarrow 26	96 035.678 4	-0.009 6
	28 \leftarrow 27	99 591.069 0	0.014 6		28 \leftarrow 27	99 591.069 0	-0.020 2
	29 \leftarrow 28	103 146.275 9	-0.008 1 *		29 \leftarrow 28	103 146.275 9	-0.053 9 *
	30 \leftarrow 29	106 701.333 3	-0.012 5 *		30 \leftarrow 29	106 701.333 3	-0.070 9 *
	31 \leftarrow 30	110 256.251 8	0.018 1 *		31 \leftarrow 30	110 256.251 8	-0.055 0 *
	32 \leftarrow 31	113 810.959 7	0.017 6 *		32 \leftarrow 31	113 810.959 7	-0.072 2 *

$(7\nu_5^5)^{5e}$	33 ← 32	117 365.509 8	0.044 7 *
	34 ← 33	120 919.849 6	0.052 7 *
	35 ← 34	124 474.001 5	0.069 9 *
	36 ← 35	128 027.944 5	0.081 1 *
	37 ← 36	131 581.697 6	0.111 1 *
	38 ← 37	135 135.223 0	0.128 0 *
	39 ← 38	138 688.528 7	0.145 6 *
	40 ← 39	142 241.607 5	0.162 6 *
	41 ← 40	145 794.305 0	0.030 5 *
	45 ← 44	160 003.133 2	-0.021 6
	46 ← 45	163 554.731 4	-0.004 5
	47 ← 46	167 106.042 0	-0.007 7
	48 ← 47	170 657.086 6	-0.003 6
	49 ← 48	174 207.874 5	0.022 8
	50 ← 49	177 758.329 7	0.001 6
	60 ← 59	213 245.986 0	-0.131 5 *
	61 ← 60	216 793.067 6	-0.001 0
	62 ← 61	220 339.659 9	-0.003 6
	63 ← 62	223 885.900 5	0.004 1
	64 ← 63	227 431.710 3	-0.050 9 *
$(7\nu_5^5)^{5f}$	15 ← 14	53 531.144 5	0.008 9
	16 ← 15	57 099.380 9	-0.002 4
	17 ← 16	60 667.526 8	-0.008 4
	18 ← 17	64 235.627 3	0.041 8
	19 ← 18	67 803.542 8	0.014 6
	20 ← 19	71 371.331 1	-0.026 2
	21 ← 20	74 939.074 7	0.007 9
	22 ← 21	78 506.650 5	-0.000 4
	23 ← 22	82 074.111 4	0.007 9
	24 ← 23	85 641.426 9	0.008 2
	25 ← 24	89 208.588 5	-0.002 1
	26 ← 25	92 775.609 4	-0.003 9
	27 ← 26	96 342.473 7	-0.007 1
	28 ← 27	99 909.184 4	-0.002 7
	29 ← 28	103 475.719 0	-0.007 4
	30 ← 29	107 042.088 7	-0.004 0
	31 ← 30	110 608.256 9	-0.023 3
	32 ← 31	114 174.268 7	-0.014 2
	33 ← 32	117 740.093 9	-0.001 0
	34 ← 33	121 305.717 1	0.006 7
	35 ← 34	124 871.131 5	0.008 1
	36 ← 35	128 436.328 7	0.000 7
	37 ← 36	132 001.323 5	0.005 1
	38 ← 37	135 566.090 6	0.001 9
	39 ← 38	139 130.631 1	-0.001 9
	40 ← 39	142 694.953 5	0.008 0
	41 ← 40	146 259.012 0	-0.008 4
	45 ← 44	160 512.801 2	-0.025 0
	46 ← 45	164 075.634 4	0.009 3
	47 ← 46	167 638.156 7	0.005 3
	48 ← 47	171 200.410 6	0.011 3
	49 ← 48	174 762.361 2	-0.001 8
	50 ← 49	178 324.046 6	0.010 0
	59 ← 58	210 365.093 4	-0.006 1
	60 ← 59	213 923.558 1	0.001 0
	61 ← 60	217 481.666 4	0.004 8
	62 ← 61	221 039.401 9	-0.005 6
	63 ← 62	224 596.785 6	-0.003 5
	64 ← 63	227 435.462 5	0.000 2
	15 ← 14	53 531.144 5	0.008 9
	16 ← 15	57 099.380 9	-0.002 4
	17 ← 16	60 667.526 8	-0.008 4
	18 ← 17	64 235.627 3	0.041 8
	19 ← 18	67 803.542 8	0.014 6
	20 ← 19	71 371.331 1	-0.026 2
	21 ← 20	74 939.074 7	0.007 9
	22 ← 21	78 506.650 5	-0.000 4
	23 ← 22	82 074.111 4	0.007 9
	24 ← 23	85 641.426 9	0.008 2
	25 ← 24	89 208.588 5	-0.002 1
	26 ← 25	92 775.609 4	-0.003 9
	27 ← 26	96 342.473 7	-0.007 1
	28 ← 27	99 909.184 4	-0.002 7
	29 ← 28	103 475.719 0	-0.007 4
	30 ← 29	107 042.088 7	-0.004 0
	31 ← 30	110 608.256 9	-0.023 3
	32 ← 31	114 174.268 7	-0.014 2
	33 ← 32	117 740.093 9	-0.001 0
	34 ← 33	121 305.717 1	0.006 7
	35 ← 34	124 871.131 5	0.008 1
	36 ← 35	128 436.328 7	0.000 7
	37 ← 36	132 001.323 5	0.005 1
	38 ← 37	135 566.090 6	0.001 9
	39 ← 38	139 130.631 1	-0.001 9
	40 ← 39	142 694.953 5	0.008 0
	41 ← 40	146 259.012 0	-0.008 4
	45 ← 44	160 512.801 2	-0.025 0
	46 ← 45	164 075.634 4	0.009 3
	47 ← 46	167 638.156 7	0.005 3
	48 ← 47	171 200.410 6	0.011 3
	49 ← 48	174 762.361 2	-0.001 8
	50 ← 49	178 324.046 6	0.010 0
	59 ← 58	210 365.093 4	-0.006 1
	60 ← 59	213 923.558 1	0.001 0
	61 ← 60	217 481.666 4	0.004 8
	62 ← 61	221 039.401 9	-0.005 6
	63 ← 62	224 596.785 6	-0.003 5

$(7\nu_5^7)^{7e}$	64 ← 63	228 153.795 3	-0.005 3	$(7\nu_5^7)^{7f}$	64 ← 63	228 153.795 3	-0.005 3
	15 ← 14	53 685.543 7	-0.003 4		15 ← 14	53 685.543 7	-0.003 4
	16 ← 15	57 264.062 4	-0.009 3		16 ← 15	57 264.062 4	-0.009 3
	17 ← 16	60 842.496 2	-0.001 1		17 ← 16	60 842.496 2	-0.001 1
	18 ← 17	64 420.836 6	0.018 8		18 ← 17	64 420.836 6	0.018 8
	19 ← 18	67 999.043 7	0.016 8		19 ← 18	67 999.043 7	0.016 8
	20 ← 19	71 577.119 3	0.000 9		20 ← 19	71 577.119 3	0.000 9
	21 ← 20	75 155.090 3	0.004 0		21 ← 20	75 155.090 3	0.004 0
	22 ← 21	78 732.931 8	0.007 4		22 ← 21	78 732.931 8	0.007 4
	23 ← 22	82 310.632 5	0.006 0		23 ← 22	82 310.632 5	0.006 0
	24 ← 23	85 888.189 6	0.003 1		24 ← 23	85 888.189 6	0.003 1
	25 ← 24	89 465.598 3	0.000 1		25 ← 24	89 465.598 3	0.000 1
	26 ← 25	93 042.852 1	-0.003 3		26 ← 25	93 042.852 1	-0.003 3
	27 ← 26	96 619.949 1	-0.003 1		27 ← 26	96 619.949 1	-0.003 1
	28 ← 27	100 196.870 3	-0.011 9		28 ← 27	100 196.870 3	-0.011 9
	29 ← 28	103 773.634 8	-0.004 6		29 ← 28	103 773.634 8	-0.004 6
	30 ← 29	107 350.212 4	-0.005 4		30 ← 29	107 350.212 4	-0.005 4
	31 ← 30	110 926.602 2	-0.008 9		31 ← 30	110 926.602 2	-0.008 9
	32 ← 31	114 502.799 5	-0.013 7		32 ← 31	114 502.799 5	-0.013 7
	33 ← 32	118 078.816 5	-0.001 6		33 ← 32	118 078.816 5	-0.001 6
	34 ← 33	121 654.618 3	-0.001 3		34 ← 33	121 654.618 3	-0.001 3
	35 ← 34	125 230.216 5	0.004 8		35 ← 34	125 230.216 5	0.004 8
	36 ← 35	128 805.584 6	-0.003 7		36 ← 35	128 805.584 6	-0.003 7
	37 ← 36	132 380.745 0	0.001 7		37 ← 36	132 380.745 0	0.001 7
	38 ← 37	135 955.672 1	0.001 5		38 ← 37	135 955.672 1	0.001 5
	39 ← 38	139 530.359 2	-0.005 0		39 ← 38	139 530.359 2	-0.005 0
	40 ← 39	143 104.826 3	0.008 3		40 ← 39	143 104.826 3	0.008 3
	41 ← 40	146 679.035 3	0.009 3		41 ← 40	146 679.035 3	0.009 3
	45 ← 44	160 973.268 2	-0.010 7		45 ← 44	160 973.268 2	-0.010 7
	46 ← 45	164 546.165 8	-0.001 4		46 ← 45	164 546.165 8	-0.001 4
	47 ← 46	168 118.780 5	0.006 9		47 ← 46	168 118.780 5	0.006 9
	48 ← 47	171 691.090 7	-0.001 3		48 ← 47	171 691.090 7	-0.001 3
	49 ← 48	175 263.118 3	0.001 9		49 ← 48	175 263.118 3	0.001 9
	50 ← 49	178 834.850 0	0.009 0		50 ← 49	178 834.850 0	0.009 0
	59 ← 58	210 965.878 6	-0.006 2		59 ← 58	210 965.878 6	-0.006 2
	60 ← 59	214 534.277 2	-0.006 6		60 ← 59	214 534.277 2	-0.006 6
	61 ← 60	218 102.314 9	-0.002 8		61 ← 60	218 102.314 9	-0.002 8
	62 ← 61	221 669.975 8	-0.005 1		62 ← 61	221 669.975 8	-0.005 1
	64 ← 63	228 804.175 9	0.004 6		64 ← 63	228 804.175 9	0.004 6
$(8\nu_5^2)^{2e}$	16 ← 15	57 007.622 0	-0.011 5	$(8\nu_5^2)^{2f}$	16 ← 15	57 010.765 0	-0.000 9
	17 ← 16	60 569.742 7	-0.017 2		17 ← 16	60 573.517 6	-0.006 1
	18 ← 17	64 131.738 7	0.007 2		18 ← 17	64 136.215 0	0.009 1
	19 ← 18	67 693.546 2	0.007 2		19 ← 18	67 698.825 0	0.016 9
	20 ← 19	71 255.172 7	-0.000 5		20 ← 19	71 261.330 7	0.004 9
	21 ← 20	74 816.625 0	-0.000 0		21 ← 20	74 823.760 4	0.005 9
	22 ← 21	78 377.886 2	0.001 1		22 ← 21	78 386.103 0	0.013 4
	23 ← 22	81 938.956 8	0.012 4		23 ← 22	81 948.346 4	0.019 7
	24 ← 23	85 499.811 6	0.018 2		24 ← 23	85 510.464 5	0.003 2
	25 ← 24	89 060.426 6	0.003 5		25 ← 24	89 072.459 8	-0.029 1
	26 ← 25	92 620.834 8	0.010 6		26 ← 25	92 634.388 5	-0.016 4
	27 ← 26	96 180.979 3	-0.007 9		27 ← 26	96 196.178 3	-0.026 6
	28 ← 27	99 740.891 9	-0.011 2		28 ← 27	99 757.868 5	-0.015 7
	29 ← 28	103 300.566 8	0.004 5		29 ← 28	103 319.440 8	0.002 5
	30 ← 29	106 859.952 2	-0.003 5		30 ← 29	106 880.855 2	-0.007 6
	31 ← 30	110 419.044 6	-0.029 2		31 ← 30	110 442.142 1	-0.010 8
	32 ← 31	113 977.889 1	-0.018 1		32 ← 31	114 003.307 7	0.003 5
	33 ← 32	117 536.448 8	0.002 2		33 ← 32	117 564.315 4	0.003 3

$(8\nu_5^4)^{4e}$	34 ← 33	121 094.689 0	0.006 5
	35 ← 34	124 652.602 4	-0.003 2
	36 ← 35	128 210.212 2	0.005 9
	37 ← 36	131 767.479 1	0.003 9
	38 ← 37	135 324.428 3	0.025 5
	39 ← 38	138 880.999 0	0.019 5
	40 ← 39	142 437.194 1	-0.001 8
	41 ← 40	145 993.027 4	-0.014 8
	45 ← 44	160 212.524 4	-0.011 1
	46 ← 45	163 766.385 4	-0.002 0
	47 ← 46	167 319.804 5	-0.006 9
	48 ← 47	170 872.789 2	-0.008 4
	49 ← 48	174 425.352 1	0.015 8
	50 ← 49	177 977.418 9	0.001 2
	59 ← 58		
	60 ← 59	213 471.177 7	0.285 8 *
	61 ← 60	217 017.621 9	0.337 4 *
	62 ← 61	220 563.476 7	0.377 5 *
	63 ← 62	224 108.761 0	0.435 1 *
	64 ← 63	227 653.434 4	0.480 4 *
	15 ← 14	53 592.235 8	-0.001 2
	16 ← 15	57 164.565 1	0.000 2
	17 ← 16	60 736.799 9	0.001 6
	18 ← 17	64 308.944 8	0.013 3
	19 ← 18	67 880.978 9	0.020 4
	20 ← 19	71 452.868 7	-0.004 7
	22 ← 21	78 596.373 7	0.030 2 *
	23 ← 22	82 167.906 2	0.019 2 *
	24 ← 23	85 739.274 2	-0.020 7 *
	25 ← 24	89 310.524 9	-0.036 5 *
	26 ← 25	92 881.651 8	-0.028 7 *
	27 ← 26	96 452.622 6	-0.023 9 *
	28 ← 27	100 023.441 2	-0.012 2
	29 ← 28	103 594.092 1	-0.003 4
	30 ← 29	107 164.555 5	-0.011 2
	31 ← 30	110 734.850 5	-0.010 9
	32 ← 31	114 304.961 2	-0.012 5
	33 ← 32	117 874.901 6	0.003 9
	34 ← 33	121 444.628 9	0.001 4
	35 ← 34	125 014.159 3	0.001 9
	36 ← 35	128 583.527 4	0.045 9
	37 ← 36	132 152.596 0	0.002 1
	38 ← 37	135 721.453 6	-0.035 4
	39 ← 38	139 290.154 3	-0.006 5
	40 ← 39	142 858.602 8	-0.000 7
	41 ← 40	146 426.821 1	0.009 8
	46 ← 45	164 264.127 5	0.003 0
	47 ← 46	167 830.792 2	-0.009 3
	48 ← 47	171 397.206 8	0.003 8
	49 ← 48	174 963.324 6	0.001 1
	50 ← 49	178 529.166 6	0.009 6
	59 ← 58	210 607.796 5	-0.005 4
	60 ← 59	214 170.444 8	-0.006 5
	61 ← 60	217 732.752 5	0.001 5
	62 ← 61	221 294.687 4	-0.007 7
	63 ← 62	224 856.277 3	-0.000 9
	64 ← 63	228 417.499 8	0.005 4
$(8\nu_5^4)^{4f}$	34 ← 33	121 125.184 7	0.012 8
	35 ← 34	124 685.890 6	0.011 5
	36 ← 35	128 246.439 6	0.010 5
	37 ← 36	131 806.825 7	0.008 4
	38 ← 37	135 367.053 6	0.014 7
	39 ← 38	138 927.088 2	-0.001 2
	40 ← 39	142 486.962 1	-0.002 1
	41 ← 40	146 046.639 2	-0.019 3
	45 ← 44	160 283.466 6	-0.070 8 *
	46 ← 45	163 842.147 1	-0.111 9 *
	47 ← 46	167 400.635 7	-0.136 3 *
	48 ← 47	170 958.901 3	-0.170 1 *
	49 ← 48	174 516.932 0	-0.220 7 *
	50 ← 49	178 074.720 4	-0.290 5 *
	59 ← 58	210 083.447 8	-1.453 9 *
	60 ← 59	213 638.548 1	-1.715 0 *
	61 ← 60	217 193.331 6	-2.016 2 *
	62 ← 61	220 747.777 5	-2.373 3 *
	63 ← 62	224 301.892 8	-2.774 3 *
	64 ← 63	227 855.647 5	-3.244 3 *
	15 ← 14	53 592.235 8	-0.001 2
	16 ← 15	57 164.565 1	0.000 2
	17 ← 16	60 736.799 9	0.001 6
	18 ← 17	64 308.944 8	0.013 3
	19 ← 18	67 880.978 9	0.020 4
	20 ← 19	71 452.868 7	-0.004 7
	22 ← 21	78 596.373 7	0.030 2 *
	23 ← 22	82 167.906 2	0.019 2 *
	24 ← 23	85 739.274 2	-0.020 7 *
	25 ← 24	89 310.524 9	-0.036 5 *
	26 ← 25	92 881.651 8	-0.028 7 *
	27 ← 26	96 452.622 6	-0.023 9 *
	28 ← 27	100 023.441 2	-0.012 2
	29 ← 28	103 594.092 1	-0.003 4
	30 ← 29	107 164.555 5	-0.011 2
	31 ← 30	110 734.850 5	-0.010 9
	32 ← 31	114 304.961 2	-0.012 5
	33 ← 32	117 874.901 6	0.003 9
	34 ← 33	121 444.628 9	0.001 4
	35 ← 34	125 014.159 3	0.001 9
	36 ← 35	128 583.527 4	0.045 9
	37 ← 36	132 152.596 0	0.002 1
	38 ← 37	135 721.453 6	-0.035 4
	39 ← 38	139 290.154 3	-0.006 5
	40 ← 39	142 858.602 8	-0.000 7
	41 ← 40	146 426.821 1	0.009 8
	46 ← 45	164 264.127 5	0.003 0
	47 ← 46	167 830.792 2	-0.009 3
	48 ← 47	171 397.206 8	0.003 8
	49 ← 48	174 963.324 6	0.001 1
	50 ← 49	178 529.166 6	0.009 6
	59 ← 58	210 607.796 5	-0.005 4
	60 ← 59	214 170.444 8	-0.006 5
	61 ← 60	217 732.752 5	0.001 5
	62 ← 61	221 294.687 4	-0.007 7
	63 ← 62	224 856.277 3	-0.000 9
	64 ← 63	228 417.499 8	0.005 4

$(8\nu_5^6)^{6e}$

15 ← 14	53 743.177 3	-0.000 3
16 ← 15	57 325.552 0	-0.000 8
17 ← 16	60 907.834 7	0.004 0
18 ← 17	64 490.023 2	0.018 1
19 ← 18	68 072.068 5	-0.001 5
20 ← 19	71 654.021 9	0.002 5
21 ← 20	75 235.850 2	0.003 0
22 ← 21	78 817.553 5	0.006 3
23 ← 22	82 399.136 2	0.022 6
24 ← 23	85 980.535 6	-0.004 6
25 ← 24	89 561.817 4	-0.003 5
26 ← 25	93 142.968 3	0.018 5
27 ← 26	96 723.891 4	-0.029 4
28 ← 27	100 304.718 7	-0.009 1
29 ← 28	103 885.359 3	-0.005 6
30 ← 29	107 465.819 6	-0.006 4
31 ← 30	111 046.094 3	-0.010 7
32 ← 31	114 626.182 5	-0.013 6
33 ← 32	118 206.096 3	0.003 2
34 ← 33	121 785.792 3	0.002 2
35 ← 34	125 365.278 4	-0.002 6
36 ← 35	128 944.554 2	-0.005 8
37 ← 36	132 523.616 7	-0.004 2
38 ← 37	136 102.458 2	0.000 4
40 ← 39	143 259.463 2	0.027 4
41 ← 40	146 837.567 6	0.002 7
45 ← 44	161 147.534 6	-0.008 9
46 ← 45	164 724.366 8	-0.007 2
47 ← 46	168 300.920 1	-0.006 9
49 ← 48	175 453.200 5	0.023 7
59 ← 58	211 195.768 6	-0.004 9
60 ← 59	214 768.172 8	-0.011 2
61 ← 60	218 340.225 4	-0.009 6
62 ← 61	221 911.921 7	0.001 0
63 ← 62	225 483.233 5	-0.002 0
64 ← 63	229 054.180 8	0.007 4

 $(8\nu_5^8)^{8e}$

15 ← 14	53 881.391 2	-0.002 1
16 ← 15	57 472.961 5	-0.006 1
17 ← 16	61 064.441 8	0.000 2
18 ← 17	64 655.815 8	0.006 8
19 ← 18	68 247.067 0	0.003 4
20 ← 19	71 838.222 1	0.023 0
21 ← 20	75 429.218 7	0.009 4
22 ← 21	79 020.094 6	0.006 6
23 ← 22	82 610.842 1	0.013 2
24 ← 23	86 201.426 2	0.000 4
25 ← 24	89 791.869 8	-0.002 6
26 ← 25	93 382.156 9	-0.005 7
27 ← 26	96 972.288 0	-0.002 0
28 ← 27	100 562.242 7	-0.005 9
29 ← 28	104 152.031 4	-0.000 7
30 ← 29	107 741.622 9	-0.011 3
31 ← 30	111 331.027 3	-0.021 5
32 ← 31	114 920.256 0	-0.013 7
33 ← 32	118 509.290 5	-0.000 3
34 ← 33	122 098.108 6	0.002 9
35 ← 34	125 686.712 3	0.003 9

 $(8\nu_5^6)^{6f}$

15 ← 14	53 743.177 3	-0.000 3
16 ← 15	57 325.552 0	-0.000 8
17 ← 16	60 907.834 7	0.004 0
18 ← 17	64 490.023 2	0.018 1
19 ← 18	68 072.068 5	-0.001 5
20 ← 19	71 654.021 9	0.002 5
21 ← 20	75 235.850 2	0.003 0
22 ← 21	78 817.553 5	0.006 3
23 ← 22	82 399.136 2	0.022 6
24 ← 23	85 980.535 6	-0.004 6
25 ← 24	89 561.817 4	-0.003 5
26 ← 25	93 142.968 3	0.018 5
27 ← 26	96 723.891 4	-0.029 4
28 ← 27	100 304.718 7	-0.009 1
29 ← 28	103 885.359 3	-0.005 6
30 ← 29	107 465.819 6	-0.006 4
31 ← 30	111 046.094 3	-0.010 7
32 ← 31	114 626.182 5	-0.013 6
33 ← 32	118 206.096 3	0.003 2
34 ← 33	121 785.792 3	0.002 2
35 ← 34	125 365.278 4	-0.002 6
36 ← 35	128 944.554 2	-0.005 8
37 ← 36	132 523.616 7	-0.004 2
38 ← 37	136 102.458 2	0.000 4
40 ← 39	143 259.463 2	0.027 4
41 ← 40	146 837.567 6	0.002 7
45 ← 44	161 147.534 6	-0.008 9
46 ← 45	164 724.366 8	-0.007 2
47 ← 46	168 300.920 1	-0.006 9
49 ← 48	175 453.200 5	0.023 7
59 ← 58	211 195.768 6	-0.004 9
60 ← 59	214 768.172 8	-0.011 2
61 ← 60	218 340.225 4	-0.009 6
62 ← 61	221 911.921 7	0.001 0
63 ← 62	225 483.233 5	-0.002 0
64 ← 63	229 054.180 8	0.007 4

 $(8\nu_5^8)^{8f}$

15 ← 14	53 881.391 2	-0.002 1
16 ← 15	57 472.961 5	-0.006 1
17 ← 16	61 064.441 8	0.000 2
18 ← 17	64 655.815 8	0.006 8
19 ← 18	68 247.067 0	0.003 4
20 ← 19	71 838.222 1	0.023 0
21 ← 20	75 429.218 7	0.009 4
22 ← 21	79 020.094 6	0.006 6
23 ← 22	82 610.842 1	0.013 2
24 ← 23	86 201.426 2	0.000 4
25 ← 24	89 791.869 8	-0.002 6
26 ← 25	93 382.156 9	-0.005 7
27 ← 26	96 972.288 0	-0.002 0
28 ← 27	100 562.242 7	-0.005 9
29 ← 28	104 152.031 4	-0.000 7
30 ← 29	107 741.622 9	-0.011 3
31 ← 30	111 331.027 3	-0.021 5
32 ← 31	114 920.256 0	-0.013 7
33 ← 32	118 509.290 5	-0.000 3
34 ← 33	122 098.108 6	0.002 9
35 ← 34	125 686.712 3	0.003 9

$(9\nu_5^3)^{3e}$	36 ← 35	129 275.088 4	-0.004 3
	37 ← 36	132 863.254 4	0.002 1
	38 ← 37	136 451.182 1	0.000 8
	39 ← 38	140 038.860 1	-0.013 2
	40 ← 39	143 626.325 8	0.003 6
	41 ← 40	147 213.525 7	0.003 7
	45 ← 44	161 559.711 3	0.004 4
	46 ← 45	165 145.575 7	0.006 7
	47 ← 46	168 731.154 9	0.009 7
	48 ← 47	172 316.430 2	0.000 7
	49 ← 48	175 901.416 7	0.000 9
	59 ← 58	211 733.563 4	0.004 9
	60 ← 59	215 314.872 3	0.003 9
	61 ← 60	218 895.762 0	-0.046 1
	62 ← 61	222 476.372 1	0.000 4
	63 ← 62	226 056.565 2	0.012 0
	64 ← 63	229 636.352 8	0.006 1
$(9\nu_5^3)^{3f}$	15 ← 14	53 676.111 4	-0.007 8
	16 ← 15	57 254.003 9	-0.008 3
	17 ← 16	60 831.795 1	-0.010 2
	18 ← 17	64 409.495 9	0.003 6
	19 ← 18	67 987.080 4	0.013 6
	20 ← 19	71 564.526 3	0.003 7
	21 ← 20	75 141.868 2	0.015 0
	22 ← 21	78 719.085 1	0.032 8 *
	23 ← 22	82 296.152 0	0.038 3 *
	24 ← 23	85 873.085 0	0.054 2 *
	25 ← 24	89 449.849 2	0.051 9 *
	26 ← 25	93 026.474 2	0.067 4 *
	27 ← 26	96 602.907 5	0.054 6 *
	28 ← 27	100 179.209 7	0.080 7 *
	29 ← 28	103 755.351 6	0.122 8 *
	30 ← 29	107 331.267 9	0.122 2 *
$(9\nu_5^5)^{5e}$	31 ← 30	110 907.034 8	0.161 6 *
	32 ← 31	114 482.602 4	0.197 7 *
	34 ← 33	121 632.804 3	-0.049 4 *
	35 ← 34	125 207.732 1	-0.025 7
	36 ← 35	128 782.433 3	-0.006 2
	37 ← 36	132 356.801 4	-0.090 7 *
	38 ← 37	135 931.112 3	0.003 4
	39 ← 38	139 505.094 0	0.011 0
	40 ← 39	143 078.808 6	0.001 0
	41 ← 40	146 652.277 0	0.001 0
	45 ← 44	160 943.462 4	0.014 6
	46 ← 45	164 515.518 4	-0.011 9
	47 ← 46	168 087.316 9	0.002 4
	48 ← 47	171 658.797 5	0.004 5
	49 ← 48	175 229.955 2	-0.003 4
	50 ← 49	178 800.805 5	0.001 5
$(9\nu_5^5)^{5f}$	59 ← 58	210 922.754 9	-0.006 0
	60 ← 59	214 489.972 5	-0.013 0
	61 ← 60	218 056.804 5	0.000 2
	62 ← 61	221 623.202 1	-0.006 9
	63 ← 62	225 189.196 7	0.005 5
	64 ← 63	228 754.751 5	0.009 3
	15 ← 14	53 810.897 1	0.009 4
	16 ← 15	57 397.776 2	-0.003 5
	15 ← 14	53 676.111 4	0.007 8
	16 ← 15	57 254.003 9	0.004 0
	17 ← 16	60 831.795 1	-0.002 4
	18 ← 17	64 409.495 9	0.005 4
	19 ← 18	67 987.080 4	0.007 7
	20 ← 19	71 564.526 3	-0.011 6
	21 ← 20	75 141.868 2	-0.012 1
	22 ← 21	78 719.085 1	-0.008 5 *
	23 ← 22	82 296.152 0	-0.019 9 *
	24 ← 23	85 873.085 0	-0.024 2 *
	25 ← 24	89 449.849 2	-0.050 3 *
	26 ← 25	93 026.474 2	-0.062 5 *
	27 ← 26	96 602.907 5	-0.107 4 *
	28 ← 27	100 179.209 7	-0.118 5 *
	29 ← 28	103 755.351 6	-0.119 0 *
	30 ← 29	107 331.267 9	-0.168 3 *
	31 ← 30	110 907.034 8	-0.184 4 *
	32 ← 31	114 482.602 4	-0.211 2 *
	34 ← 33	121 633.449 6	0.036 3 *
	35 ← 34	125 208.422 4	0.015 3
	36 ← 35	128 783.191 9	0.002 9
	37 ← 36	132 357.745 7	-0.007 7
	38 ← 37	135 932.089 9	-0.004 6
	39 ← 38	139 506.209 6	0.003 0
	40 ← 39	143 080.073 7	-0.010 3
	41 ← 40	146 653.715 5	-0.005 5
	45 ← 44	160 945.765 1	0.011 2
	46 ← 45	164 518.109 2	0.003 7
	47 ← 46	168 090.180 8	-0.002 7
	48 ← 47	171 661.993 2	0.010 8
	49 ← 48	178 804.706 7	-0.014 7
	59 ← 58	210 931.842 5	0.014 2
	60 ← 59	214 499.877 0	0.010 8
	61 ← 60	218 067.540 1	-0.017 4
	62 ← 61	221 634.897 6	0.000 3
	63 ← 62	225 201.884 1	0.003 5
	64 ← 63	228 768.499 5	-0.003 2
	15 ← 14	53 810.897 1	0.009 4
	16 ← 15	57 397.776 2	-0.003 5

$(9\nu_5^7)^{7e}$	17 \leftarrow 16	60 984.575 5	0.001 0
	18 \leftarrow 17	64 571.273 2	0.007 3
	19 \leftarrow 18	68 157.845 9	-0.002 1
	20 \leftarrow 19	71 744.309 7	-0.004 6
	21 \leftarrow 20	75 330.653 6	-0.005 2
	22 \leftarrow 21	78 916.878 3	0.003 2
	23 \leftarrow 22	82 502.961 9	0.004 7
	24 \leftarrow 23	86 088.885 9	-0.012 7
	25 \leftarrow 24	89 674.684 9	-0.008 3
	26 \leftarrow 25	93 260.331 1	-0.003 4
	27 \leftarrow 26	96 845.821 7	0.005 3
	28 \leftarrow 27	100 431.127 4	-0.005 0
	29 \leftarrow 28	104 016.286 2	0.010 1
	30 \leftarrow 29	107 601.246 7	0.005 5
	31 \leftarrow 30	111 186.031 4	0.010 1
	32 \leftarrow 31	114 770.616 0	0.006 2
	33 \leftarrow 32	118 354.980 6	-0.019 7
	34 \leftarrow 33	121 939.189 5	0.003 1
	35 \leftarrow 34	125 523.125 4	-0.036 0 *
	36 \leftarrow 35	129 106.808 0	-0.110 7 *
	37 \leftarrow 36	132 690.212 8	-0.239 1 *
$(9\nu_5^7)^{7f}$	38 \leftarrow 37	136 273.249 2	-0.505 0 *
	39 \leftarrow 38	139 855.701 6	-1.117 4 *
	40 \leftarrow 39	143 436.876 8	-2.762 7 *
	41 \leftarrow 40	147 012.446 1	-9.763 0 *
	15 \leftarrow 14	53 947.470 0	-0.002 3
	16 \leftarrow 15	57 543.443 7	-0.014 0
	17 \leftarrow 16	61 139.338 0	-0.005 9
	18 \leftarrow 17	64 735.139 0	0.014 2
	19 \leftarrow 18	68 330.808 4	0.014 3
	20 \leftarrow 19	71 926.346 6	0.001 0
	21 \leftarrow 20	75 521.775 2	0.001 9
	22 \leftarrow 21	79 117.076 8	0.005 9
	23 \leftarrow 22	82 712.242 9	0.010 7
	24 \leftarrow 23	86 307.251 3	0.000 1
	25 \leftarrow 24	89 902.113 6	-0.007 9
	26 \leftarrow 25	93 496.834 0	-0.003 2
	28 \leftarrow 27	100 685.774 1	-0.005 7
	29 \leftarrow 28	104 279.994 1	-0.000 4
	30 \leftarrow 29	107 874.020 1	-0.009 7
	31 \leftarrow 30	111 467.873 1	-0.006 7
	32 \leftarrow 31	115 061.535 4	-0.002 8
	33 \leftarrow 32	118 654.998 0	-0.000 9
	34 \leftarrow 33	122 248.259 5	0.003 6
	35 \leftarrow 34	125 841.308 7	0.005 7
	36 \leftarrow 35	129 434.137 4	0.003 3
	37 \leftarrow 36	133 026.747 2	0.004 1
	38 \leftarrow 37	136 619.118 5	-0.005 5
	39 \leftarrow 38	140 211.269 8	-0.000 8
	40 \leftarrow 39	143 803.175 6	-0.001 3
	41 \leftarrow 40	147 394.836 0	-0.000 7
	45 \leftarrow 44	161 758.886 8	-0.004 3
	46 \leftarrow 45	165 349.229 0	0.000 9
	47 \leftarrow 46	168 939.292 2	0.009 7
	59 \leftarrow 58	211 995.702 2	-0.003 8
	60 \leftarrow 59	215 581.543 3	0.001 9
	61 \leftarrow 60	219 167.000 3	-0.010 5
	62 \leftarrow 61	222 752.097 4	-0.010 7

$(9\nu_5^9)^{9e}$	63 \leftarrow 62	226 336.842 6	0.015 0	$(9\nu_5^9)^{9f}$	63 \leftarrow 62	226 336.842 6	0.015 0
	64 \leftarrow 63	229 921.163 6	0.000 2		64 \leftarrow 63	229 921.163 6	0.000 2
$(9\nu_5^9)^{9e}$	15 \leftarrow 14	54 073.297 3	0.000 7	$(9\nu_5^9)^{9f}$	15 \leftarrow 14	54 073.297 3	0.000 7
	16 \leftarrow 15	57 677.638 2	-0.017 6		16 \leftarrow 15	57 677.638 2	-0.017 6
	17 \leftarrow 16	61 281.912 3	-0.000 6		17 \leftarrow 16	61 281.912 3	-0.000 6
	18 \leftarrow 17	64 886.071 9	0.010 2		18 \leftarrow 17	64 886.071 9	0.010 2
	19 \leftarrow 18	68 490.099 5	0.003 7		19 \leftarrow 18	68 490.099 5	0.003 7
	20 \leftarrow 19	72 094.013 7	0.004 9		20 \leftarrow 19	72 094.013 7	0.004 9
	21 \leftarrow 20	75 697.801 5	0.007 1		21 \leftarrow 20	75 697.801 5	0.007 1
	22 \leftarrow 21	79 301.483 3	0.037 1		22 \leftarrow 21	79 301.483 3	0.037 1
	23 \leftarrow 22	82 904.970 4	0.012 5		23 \leftarrow 22	82 904.970 4	0.012 5
	24 \leftarrow 23	86 508.320 2	-0.002 9		24 \leftarrow 23	86 508.320 2	-0.002 9
	25 \leftarrow 24	90 111.531 6	-0.003 9		25 \leftarrow 24	90 111.531 6	-0.003 9
	26 \leftarrow 25	93 714.588 2	-0.000 7		26 \leftarrow 25	93 714.588 2	-0.000 7
	27 \leftarrow 26	97 317.474 6	-0.002 2		27 \leftarrow 26	97 317.474 6	-0.002 2
	28 \leftarrow 27	100 920.182 3	-0.010 6		28 \leftarrow 27	100 920.182 3	-0.010 6
	29 \leftarrow 28	104 522.725 1	-0.005 8		29 \leftarrow 28	104 522.725 1	-0.005 8
	30 \leftarrow 29	108 125.079 8	-0.004 7		30 \leftarrow 29	108 125.079 8	-0.004 7
	31 \leftarrow 30	111 727.230 4	-0.017 0		31 \leftarrow 30	111 727.230 4	-0.017 0
	32 \leftarrow 31	115 329.202 1	-0.011 3		32 \leftarrow 31	115 329.202 1	-0.011 3
	33 \leftarrow 32	118 930.977 0	0.001 0		33 \leftarrow 32	118 930.977 0	0.001 0
	34 \leftarrow 33	122 532.529 1	0.000 1		34 \leftarrow 33	122 532.529 1	0.000 1
	35 \leftarrow 34	126 133.862 5	-0.003 6		35 \leftarrow 34	126 133.862 5	-0.003 6
	36 \leftarrow 35	129 734.977 9	-0.003 1		36 \leftarrow 35	129 734.977 9	-0.003 1
	37 \leftarrow 36	133 335.867 0	-0.000 5		37 \leftarrow 36	133 335.867 0	-0.000 5
	38 \leftarrow 37	136 936.513 3	-0.006 0		38 \leftarrow 37	136 936.513 3	-0.006 0
	39 \leftarrow 38	140 536.923 0	-0.007 2		39 \leftarrow 38	140 536.923 0	-0.007 2
	40 \leftarrow 39	144 137.098 8	0.005 0		40 \leftarrow 39	144 137.098 8	0.005 0
	41 \leftarrow 40	147 737.004 6	0.000 7		41 \leftarrow 40	147 737.004 6	0.000 7
	45 \leftarrow 44	162 133.999 1	0.014 3		45 \leftarrow 44	162 133.999 1	0.014 3
	46 \leftarrow 45	165 732.550 2	0.016 1		46 \leftarrow 45	165 732.550 2	0.016 1
	47 \leftarrow 46	169 330.790 0	-0.002 5		47 \leftarrow 46	169 330.790 0	-0.002 5
	48 \leftarrow 47	172 928.759 5	0.005 6		48 \leftarrow 47	172 928.759 5	0.005 6
	49 \leftarrow 48	176 526.401 8	-0.010 3		49 \leftarrow 48	176 526.401 8	-0.010 3
	59 \leftarrow 58	212 484.944 9	-0.016 8		59 \leftarrow 58	212 484.944 9	-0.016 8
	60 \leftarrow 59	216 078.895 6	0.017 0		60 \leftarrow 59	216 078.895 6	0.017 0
	61 \leftarrow 60	219 672.422 9	0.004 3		61 \leftarrow 60	219 672.422 9	0.004 3
	62 \leftarrow 61	223 265.582 5	0.006 7		62 \leftarrow 61	223 265.582 5	0.006 7
	63 \leftarrow 62	226 858.325 1	-0.019 0		63 \leftarrow 62	226 858.325 1	-0.019 0
$(10\nu_5^4)^{4e}$	15 \leftarrow 14	53 893.402 4	-0.003 0	$(10\nu_5^4)^{4f}$	15 \leftarrow 14	53 893.402 4	-0.003 0
	16 \leftarrow 15	57 485.740 0	-0.047 4 *		16 \leftarrow 15	57 485.740 0	-0.047 4 *
	17 \leftarrow 16	61 077.936 6	-0.133 6 *		17 \leftarrow 16	61 077.936 6	-0.133 6 *
	18 \leftarrow 17	64 670.009 6	-0.238 0 *		18 \leftarrow 17	64 670.009 6	-0.238 0 *
	19 \leftarrow 18	68 261.873 0	-0.440 2 *		19 \leftarrow 18	68 261.873 0	-0.440 2 *
	20 \leftarrow 19	71 853.478 5	-0.782 4 *		20 \leftarrow 19	71 853.478 5	-0.782 4 *
	21 \leftarrow 20	75 444.578 3	-1.506 0 *		21 \leftarrow 20	75 444.578 3	-1.506 0 *
	22 \leftarrow 21	79 034.536 7	-3.240 4 *		22 \leftarrow 21	79 034.536 7	-3.240 4 *
	23 \leftarrow 22	82 619.353 4	-9.979 6 *		23 \leftarrow 22	82 619.353 4	-9.979 6 *
	27 \leftarrow 26	96 990.688 6	-3.373 0 *		27 \leftarrow 26	96 990.688 6	-3.373 0 *
	28 \leftarrow 27	100 583.286 1	-1.552 0 *		28 \leftarrow 27	100 583.286 1	-1.552 0 *
	29 \leftarrow 28	104 174.581 6	-0.858 1 *		29 \leftarrow 28	104 174.581 6	-0.858 1 *
	30 \leftarrow 29	107 765.354 0	-0.505 9 *		30 \leftarrow 29	107 765.354 0	-0.505 9 *
	32 \leftarrow 31	114 945.921 0	-0.209 5 *		32 \leftarrow 31	114 945.921 0	-0.209 5 *
	33 \leftarrow 32	118 535.859 1	-0.108 9 *		33 \leftarrow 32	118 535.859 1	-0.108 9 *
	34 \leftarrow 33	122 125.535 4	-0.063 0 *		34 \leftarrow 33	122 125.535 4	-0.063 0 *
	35 \leftarrow 34	125 714.979 2	-0.035 9 *		35 \leftarrow 34	125 714.979 2	-0.035 9 *
	36 \leftarrow 35	129 304.195 8	-0.015 8		36 \leftarrow 35	129 304.195 8	-0.015 8

$(10\nu_5^6)^{6e}$	37 ← 36	132 893.192 7	0.011 2	$(10\nu_5^6)^{6f}$	37 ← 36	132 893.192 7	0.011 2
	38 ← 37	136 481.928 8	0.010 7		38 ← 37	136 481.928 8	0.010 7
	40 ← 39	143 658.662 6	-0.002 7		40 ← 39	143 658.662 6	-0.002 7
	41 ← 40	147 246.676 1	0.013 3		41 ← 40	147 246.676 1	0.013 3
	45 ← 44	161 595.985 2	-0.004 4		45 ← 44	161 595.985 2	-0.004 4
	46 ← 45	165 182.601 0	-0.021 0		46 ← 45	165 182.601 0	-0.021 0
	47 ← 46	168 768.951 0	-0.010 4		47 ← 46	168 768.951 0	-0.010 4
	48 ← 47	172 355.010 7	0.009 9		48 ← 47	172 355.010 7	0.009 9
	49 ← 48	175 940.744 3	0.010 8		49 ← 48	175 940.744 3	0.010 8
	15 ← 14	54 006.161 1	0.006 9		15 ← 14	54 006.161 1	0.006 9
$(10\nu_5^8)^{8e}$	16 ← 15	57 605.961 1	0.002 3	$(10\nu_5^8)^{8f}$	16 ← 15	57 605.961 1	0.002 3
	17 ← 16	61 205.655 3	0.010 4		17 ← 16	61 205.655 3	0.010 4
	18 ← 17	64 805.217 9	0.013 0		18 ← 17	64 805.217 9	0.013 0
	19 ← 18	68 404.634 3	0.003 4		19 ← 18	68 404.634 3	0.003 4
	20 ← 19	72 003.924 1	0.009 1		20 ← 19	72 003.924 1	0.009 1
	21 ← 20	75 603.048 9	-0.000 3		21 ← 20	75 603.048 9	-0.000 3
	22 ← 21	79 202.020 1	-0.005 4		22 ← 21	79 202.020 1	-0.005 4
	23 ← 22	82 800.829 6	-0.006 1		23 ← 22	82 800.829 6	-0.006 1
	24 ← 23	86 399.462 3	-0.009 3		24 ← 23	86 399.462 3	-0.009 3
	25 ← 24	89 997.913 5	-0.011 4		25 ← 24	89 997.913 5	-0.011 4
$(10\nu_5^8)^{8e}$	26 ← 25	93 596.177 8	-0.009 4	$(10\nu_5^8)^{8f}$	26 ← 25	93 596.177 8	-0.009 4
	27 ← 26	97 194.245 6	-0.004 4		27 ← 26	97 194.245 6	-0.004 4
	28 ← 27	100 792.089 5	-0.015 2		28 ← 27	100 792.089 5	-0.015 2
	29 ← 28	104 389.742 1	-0.000 5		29 ← 28	104 389.742 1	-0.000 5
	30 ← 29	107 987.145 5	-0.009 3		30 ← 29	107 987.145 5	-0.009 3
	31 ← 30	111 584.329 6	-0.002 9		31 ← 30	111 584.329 6	-0.002 9
	32 ← 31	115 181.265 8	-0.000 7		32 ← 31	115 181.265 8	-0.000 7
	33 ← 32	118 777.961 3	0.013 5		33 ← 32	118 777.961 3	0.013 5
	34 ← 33	122 374.377 3	0.010 3		34 ← 33	122 374.377 3	0.010 3
	35 ← 34	125 970.525 2	0.010 6		35 ← 34	125 970.525 2	0.010 6
$(10\nu_5^8)^{8e}$	36 ← 35	129 566.389 0	0.007 8	$(10\nu_5^8)^{8f}$	36 ← 35	129 566.389 0	0.007 8
	37 ← 36	133 161.966 9	0.009 8		37 ← 36	133 161.966 9	0.009 8
	38 ← 37	136 757.241 7	0.009 4		38 ← 37	136 757.241 7	0.009 4
	39 ← 38	140 352.192 9	-0.004 1		39 ← 38	140 352.192 9	-0.004 1
	40 ← 39	143 946.820 2	-0.020 8		40 ← 39	143 946.820 2	-0.020 8
	41 ← 40	147 541.107 1	-0.046 9 *		41 ← 40	147 541.107 1	-0.046 9 *
	45 ← 44	161 914.639 2	-0.246 1 *		45 ← 44	161 914.639 2	-0.246 1 *
	46 ← 45	165 507.052 0	-0.331 7 *		46 ← 45	165 507.052 0	-0.331 7 *
	47 ← 46	169 099.070 2	-0.415 9 *		47 ← 46	169 099.070 2	-0.415 9 *
	48 ← 47	172 690.760 6	-0.420 3 *		48 ← 47	172 690.760 6	-0.420 3 *
$(10\nu_5^8)^{8e}$	49 ← 48	176 281.797 1	-0.659 5 *	$(10\nu_5^8)^{8f}$	49 ← 48	176 281.797 1	-0.659 5 *
	15 ← 14	54 145.675 1	-0.000 2		15 ← 14	54 145.675 1	-0.000 2
	16 ← 15	57 754.865 0	0.000 8		16 ← 15	57 754.865 0	0.000 8
	17 ← 16	61 363.948 5	-0.003 4		17 ← 16	61 363.948 5	-0.003 4
	18 ← 17	64 972.941 9	0.009 6		18 ← 17	64 972.941 9	0.009 6
	19 ← 18	68 581.801 2	0.002 3		19 ← 18	68 581.801 2	0.002 3
	21 ← 20	75 799.173 4	0.007 8		21 ← 20	75 799.173 4	0.007 8
	22 ← 21	79 407.668 5	0.015 3		22 ← 21	79 407.668 5	0.015 3
	23 ← 22	83 016.007 9	0.006 0		23 ← 22	83 016.007 9	0.006 0
	24 ← 23	86 624.206 9	0.001 6		24 ← 23	86 624.206 9	0.001 6
$(10\nu_5^8)^{8e}$	25 ← 24	90 232.252 6	-0.004 7	$(10\nu_5^8)^{8f}$	25 ← 24	90 232.252 6	-0.004 7
	26 ← 25	93 840.150 2	-0.001 3		26 ← 25	93 840.150 2	-0.001 3
	27 ← 26	97 447.874 7	-0.006 9		27 ← 26	97 447.874 7	-0.006 9
	28 ← 27	101 055.438 1	-0.003 3		28 ← 27	101 055.438 1	-0.003 3
	29 ← 28	104 662.823 4	-0.001 3		29 ← 28	104 662.823 4	-0.001 3
	30 ← 29	108 270.014 1	-0.011 0		30 ← 29	108 270.014 1	-0.011 0
	31 ← 30	111 877.023 3	-0.013 1		31 ← 30	111 877.023 3	-0.013 1

$(10\nu_5^{10})^{10e}$	32 ← 31	115 483.840 4	-0.012 0
	33 ← 32	119 090.467 5	0.000 8
	34 ← 33	122 696.874 3	0.001 1
	35 ← 34	126 303.070 8	0.005 1
	36 ← 35	129 909.040 8	0.003 0
	37 ← 36	133 514.787 7	0.004 2
	38 ← 37	137 120.303 3	0.007 0
	39 ← 38	140 725.569 5	-0.000 7
	40 ← 39	144 330.596 3	-0.002 7
	41 ← 40	147 935.368 9	-0.007 5
	45 ← 44	162 351.860 7	0.012 2
	46 ← 45	165 955.268 0	-0.008 2
	47 ← 46	169 558.416 4	0.000 8
	48 ← 47	173 161.258 9	-0.001 5
	49 ← 48	176 763.811 9	0.007 4
	59 ← 58	212 771.357 9	-0.002 3
	60 ← 59	216 370.208 5	0.015 2
	61 ← 60	219 968.640 2	-0.012 5
	62 ← 61	223 566.727 8	-0.004 5
	63 ← 62	227 164.424 4	-0.001 6
	15 ← 14	54 261.775 5	0.000 7
	16 ← 15	57 878.686 7	-0.001 3
	18 ← 17	65 112.202 8	0.007 2
	19 ← 18	68 728.782 5	0.005 6
	20 ← 19	72 345.227 8	-0.006 7
	21 ← 20	75 961.560 1	-0.002 0
	22 ← 21	79 577.755 3	0.002 3
	23 ← 22	83 193.808 4	0.007 5
	24 ← 23	86 809.718 5	0.019 4
	25 ← 24	90 425.442 4	0.001 0
	26 ← 25	94 041.021 9	0.000 8
	27 ← 26	97 656.427 0	-0.004 9
	28 ← 27	101 271.662 7	-0.004 6
	29 ← 28	104 886.714 4	-0.006 3
	30 ← 29	108 501.582 4	-0.003 4
	31 ← 30	112 116.238 9	-0.017 3
	32 ← 31	115 730.714 7	-0.010 5
	33 ← 32	119 344.995 7	0.009 0
	34 ← 33	122 959.045 4	0.011 4
	35 ← 34	126 572.866 2	0.005 4
	36 ← 35	130 186.457 7	-0.002 9
	37 ← 36	133 799.824 7	-0.002 4
	38 ← 37	137 412.942 6	-0.011 1
	39 ← 38	141 025.836 4	0.002 2
	40 ← 39	144 638.457 7	-0.004 4
	45 ← 44	162 697.578 6	-0.010 6
	47 ← 46	169 919.257 3	0.008 7
	48 ← 47	173 529.631 2	0.005 0
	49 ← 48	177 139.705 9	0.012 0
	59 ← 58	213 221.769 9	-0.167 8 *
	60 ← 59	216 828.145 2	-0.035 3
	61 ← 60	220 434.070 2	0.032 2
	62 ← 61	224 039.461 4	-0.042 5
	63 ← 62	227 644.597 8	0.025 8
$(10\nu_5^{10})^{10f}$	32 ← 31	115 483.840 4	-0.012 0
	33 ← 32	119 090.467 5	0.000 8
	34 ← 33	122 696.874 3	0.001 1
	35 ← 34	126 303.070 8	0.005 1
	36 ← 35	129 909.040 8	0.003 0
	37 ← 36	133 514.787 7	0.004 2
	38 ← 37	137 120.303 3	0.007 0
	39 ← 38	140 725.569 5	-0.000 7
	40 ← 39	144 330.596 3	-0.002 7
	41 ← 40	147 935.368 9	-0.007 5
	45 ← 44	162 351.860 7	0.012 2
	46 ← 45	165 955.268 0	-0.008 2
	47 ← 46	169 558.416 4	0.000 8
	48 ← 47	173 161.258 9	-0.001 5
	49 ← 48	176 763.811 9	0.007 4
	59 ← 58	212 771.357 9	-0.002 3
	60 ← 59	216 370.208 5	0.015 2
	61 ← 60	219 968.640 2	-0.012 5
	62 ← 61	223 566.727 8	-0.004 5
	63 ← 62	227 164.424 4	-0.001 6
	15 ← 14	54 261.775 5	0.000 7
	16 ← 15	57 878.686 7	-0.001 3
	18 ← 17	65 112.202 8	0.007 2
	19 ← 18	68 728.782 5	0.005 6
	20 ← 19	72 345.227 8	-0.006 7
	21 ← 20	75 961.560 1	-0.002 0
	22 ← 21	79 577.755 3	0.002 3
	23 ← 22	83 193.808 4	0.007 5
	24 ← 23	86 809.718 5	0.019 4
	25 ← 24	90 425.442 4	0.001 0
	26 ← 25	94 041.021 9	0.000 8
	27 ← 26	97 656.427 0	-0.004 9
	28 ← 27	101 271.662 7	-0.004 6
	29 ← 28	104 886.714 4	-0.006 3
	30 ← 29	108 501.582 4	-0.003 4
	31 ← 30	112 116.238 9	-0.017 3
	32 ← 31	115 730.714 7	-0.010 5
	33 ← 32	119 344.995 7	0.009 0
	34 ← 33	122 959.045 4	0.011 4
	35 ← 34	126 572.866 2	0.005 4
	36 ← 35	130 186.457 7	-0.002 9
	37 ← 36	133 799.824 7	-0.002 4
	38 ← 37	137 412.942 6	-0.011 1
	39 ← 38	141 025.836 4	0.002 2
	40 ← 39	144 638.457 7	-0.004 4
	45 ← 44	162 697.578 6	-0.010 6
	47 ← 46	169 919.257 3	0.008 7
	48 ← 47	173 529.631 2	0.005 0
	49 ← 48	177 139.705 9	0.012 0
	59 ← 58	213 221.769 9	-0.167 8 *
	60 ← 59	216 828.145 2	-0.035 3
	61 ← 60	220 434.070 2	0.032 2
	62 ← 61	224 039.461 4	-0.042 5
	63 ← 62	227 644.597 8	0.025 8

Tabelle C.2 Zugeordnete a -Typ-Rotationsübergänge von $^{81}\text{BrCNO}$ im Frequenzbereich zwischen 52 und 230 GHz.

$J' \leftarrow J''$	ν_{exp} MHz	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$ MHz	$J' \leftarrow J''$	ν_{exp} MHz	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$ MHz
Grund					
16 \leftarrow 15	55 257.288 8	-0.003 0			
17 \leftarrow 16	58 710.115 1	-0.006 9			
18 \leftarrow 17	62 162.818 7	0.002 7			
19 \leftarrow 18	65 615.385 9	0.020 1			
20 \leftarrow 19	69 067.772 4	0.009 0			
21 \leftarrow 20	72 519.997 4	-0.003 4			
22 \leftarrow 21	75 972.074 4	0.004 1			
23 \leftarrow 22	79 423.977 0	0.013 3			
24 \leftarrow 23	82 875.687 7	0.014 4			
25 \leftarrow 24	86 327.203 1	0.012 0			
26 \leftarrow 25	89 778.493 3	-0.016 0			
27 \leftarrow 26	93 229.545 0	-0.075 0 *			
28 \leftarrow 27	96 680.497 8	-0.017 5			
29 \leftarrow 28	100 131.177 2	-0.010 2			
30 \leftarrow 29	103 581.621 4	-0.007 1			
31 \leftarrow 30	107 031.823 4	-0.007 3			
32 \leftarrow 31	110 481.777 6	-0.008 6			
33 \leftarrow 32	113 931.473 7	-0.013 7			
34 \leftarrow 33	117 380.930 3	0.003 9			
35 \leftarrow 34	120 830.098 9	0.003 5			
36 \leftarrow 35	124 278.986 1	-0.000 7			
37 \leftarrow 36	127 727.591 1	-0.001 8			
38 \leftarrow 37	131 175.910 3	0.004 4			
39 \leftarrow 38	134 623.918 9	0.000 7			
40 \leftarrow 39	138 071.623 9	0.001 8			
41 \leftarrow 40	141 519.008 9	-0.001 2			
42 \leftarrow 41	144 966.084 2	0.009 8			
47 \leftarrow 46	162 196.290 1	0.012 5			
48 \leftarrow 47	165 641.242 4	0.000 5			
49 \leftarrow 48	169 085.824 9	-0.005 1			
50 \leftarrow 49	172 530.027 1	-0.007 4			
51 \leftarrow 50	175 973.853 6	0.005 6			
61 \leftarrow 60	210 388.868 9	-0.002 1			
62 \leftarrow 61	213 827.905 7	0.002 2			
63 \leftarrow 62	217 266.441 9	-0.016 7			
64 \leftarrow 63	220 704.535 8	0.006 7			
65 \leftarrow 64	224 142.108 8	0.000 6			
66 \leftarrow 65	227 579.190 5	0.001 7			
$(\nu_5^1)^{1e}$			$(\nu_5^1)^{1f}$		
15 \leftarrow 14			15 \leftarrow 14	52 087.296 1	0.005 2
16 \leftarrow 15	55 385.647 8	-0.001 9	16 \leftarrow 15	55 559.177 4	-0.000 8
17 \leftarrow 16	58 846.652 7	-0.007 8	17 \leftarrow 16	59 030.946 5	-0.003 4
18 \leftarrow 17	62 307.560 2	-0.003 5	18 \leftarrow 17	62 502.584 9	-0.013 6
19 \leftarrow 18	65 768.374 6	0.021 5	19 \leftarrow 18	65 974.139 4	0.022 3
20 \leftarrow 19	69 229.031 4	0.009 1	20 \leftarrow 19	69 445.506 1	0.007 8
21 \leftarrow 20	72 689.563 4	-0.001 7	21 \leftarrow 20	72 916.732 0	-0.003 1
22 \leftarrow 21	76 149.976 8	0.001 6	22 \leftarrow 21	76 387.819 1	-0.001 2
23 \leftarrow 22	79 610.259 5	0.013 2	23 \leftarrow 22	79 858.759 3	0.012 6
24 \leftarrow 23	83 070.384 3	0.012 1	24 \leftarrow 23	83 329.521 0	0.013 9
25 \leftarrow 24	86 530.354 8	0.008 2	25 \leftarrow 24		
26 \leftarrow 25	89 990.162 3	-0.001 1	26 \leftarrow 25	90 270.397 9	-0.1040 *
27 \leftarrow 26	93 449.734 3	-0.081 8 *	27 \leftarrow 26	93 740.705 5	-0.016 4
28 \leftarrow 27	96 909.273 4	-0.025 3	28 \leftarrow 27	97 210.746 6	-0.001 0

	29 ← 28	100 368.592 5	-0.012 5		29 ← 28	100 680.566 8	-0.005 1
	30 ← 29	103 827.724 4	-0.004 2		30 ← 29	104 150.174 8	-0.012 8
	31 ← 30	107 286.653 6	-0.009 8		31 ← 30	107 619.593 2	0.005 4
	32 ← 31	110 745.393 7	-0.009 6		32 ← 31	111 088.759 1	-0.006 3
	33 ← 32	114 203.930 9	-0.011 1		33 ← 32	114 557.700 3	-0.013 0
	34 ← 33	117 662.278 4	0.004 9		34 ← 33	118 026.425 7	0.001 1
	35 ← 34	121 120.398 7	0.007 3		35 ← 34	121 494.893 7	0.001 4
	36 ← 35	124 578.292 2	0.002 4		36 ← 35	124 963.109 4	0.000 1
	37 ← 36	128 035.961 8	-0.000 7		37 ← 36	128 431.066 7	-0.002 1
	38 ← 37	131 493.405 2	0.001 9		38 ← 37	131 898.765 3	0.001 6
	39 ← 38	134 950.604 1	-0.002 0		39 ← 38	135 366.184 0	-0.003 1
	40 ← 39	138 407.569 9	0.005 0		40 ← 39	138 833.346 2	0.014 1
	41 ← 40	141 864.281 9	0.008 3		41 ← 40	142 300.188 0	-0.003 8
	42 ← 41	145 320.724 8	-0.001 4		42 ← 41	145 766.761 0	0.001 7
	47 ← 46	162 598.937 2	0.002 2		47 ← 46	163 094.970 6	-0.004 2
	48 ← 47	166 053.722 1	-0.001 8		48 ← 47	166 559.655 2	0.009 4
	49 ← 48	169 508.218 6	0.003 9		49 ← 48	170 023.977 1	0.000 0
	50 ← 49	172 962.411 0	0.009 7		50 ← 49	173 487.966 8	0.005 0
	51 ← 50	176 416.267 6	-0.010 2		51 ← 50	176 951.588 8	-0.004 5
	61 ← 60	210 936.695 4	-0.003 1		61 ← 60	211 567.022 4	-0.001 8
	62 ← 61	214 386.774 8	-0.003 6		62 ← 61	215 026.333 8	-0.001 2
	63 ← 62	217 836.476 5	-0.002 0		63 ← 62	218 485.208 5	-0.005 6
	64 ← 63	221 285.794 1	0.000 8		64 ← 63	221 943.650 2	-0.005 0
	65 ← 64	224 734.716 9	-0.000 0		65 ← 64	225 401.653 7	0.001 9
	66 ← 65	228 183.246 1	0.002 2		66 ← 65	228 859.202 1	0.004 3
$(2\nu_5^0)^{0e}$	16 ← 15	55 150.460 7	-0.000 8				
	17 ← 16	58 596.928 8	-0.004 5				
	18 ← 17	62 043.332 1	0.005 4				
	19 ← 18	65 489.657 9	0.020 6				
	20 ← 19	68 935.869 6	0.009 0				
	21 ← 20	72 381.988 0	-0.004 0				
	22 ← 21	75 828.033 0	0.005 9				
	23 ← 22	79 273.975 9	0.014 4				
	24 ← 23	82 719.808 3	0.017 7				
	25 ← 24	86 165.529 5	0.019 5				
	26 ← 25	89 611.109 3	-0.006 0				
	27 ← 26	93 056.525 8	-0.076 3 *				
	28 ← 27	96 501.925 3	-0.040 7				
	29 ← 28	99 947.202 4	-0.000 4				
	30 ← 29	103 392.307 9	-0.000 0				
	31 ← 30	106 837.268 5	-0.008 7				
	32 ← 31	110 282.089 6	-0.016 7				
	33 ← 32	113 726.781 0	-0.009 9				
	34 ← 33	117 171.333 9	0.007 0				
	35 ← 34	120 615.711 8	0.001 9				
	36 ← 35	124 059.937 7	0.001 9				
	37 ← 36	127 504.002 5	0.002 0				
	38 ← 37	130 947.901 8	0.002 1				
	39 ← 38	134 391.587 2	-0.042 2				
	40 ← 39	137 835.183 2	-0.002 2				
	41 ← 40	141 278.573 4	0.009 6				
	42 ← 41	144 721.771 5	0.011 0				
	48 ← 47	165 376.912 0	0.009 0				
	49 ← 48	168 818.716 5	-0.001 2				
	50 ← 49	172 260.332 8	0.013 3				
	51 ← 50	175 701.710 3	0.005 4				
	61 ← 60	210 102.857 7	-0.002 8				
	62 ← 61	213 541.626 9	-0.003 1				

	63 ← 62	216 980.127 5	-0.014 0			
	64 ← 63	220 418.381 3	-0.010 5			
	65 ← 64	223 856.369 8	-0.008 0			
	66 ← 65	227 294.109 2	0.012 9			
$(2\nu_5^2)^{2e}$				$(2\nu_5^2)^{2f}$		
	15 ← 14	52 232.150 5	-0.014 1	15 ← 14	52 232.150 5	0.025 4
	16 ← 15	55 713.764 6	-0.019 5	16 ← 15	55 713.764 6	0.010 9
	17 ← 16	59 195.282 0	-0.020 3	17 ← 16	59 195.282 0	-0.001 1
	18 ← 17	62 676.709 5	-0.003 3	18 ← 17	62 676.709 5	0.002 6
	19 ← 18	66 158.030 1	0.020 8	19 ← 18	66 158.030 1	0.011 1
	20 ← 19	69 639.201 9	0.016 3	20 ← 19	69 639.201 9	-0.011 1
	21 ← 20	73 120.257 0	0.021 5	21 ← 20	73 120.257 0	-0.025 9
	22 ← 21	76 601.178 4	0.025 8	22 ← 21	76 601.178 4	-0.044 0
	23 ← 22	80 081.971 3	0.040 5 *	23 ← 22	80 081.971 3	-0.053 9 *
	24 ← 23	83 562.618 5	0.054 7 *	24 ← 23	83 562.618 5	-0.066 6 *
	25 ← 24	87 043.119 8	0.074 3 *	25 ← 24	87 043.119 8	-0.076 2 *
	26 ← 25	90 523.443 9	0.074 4 *	26 ← 25	90 523.443 9	-0.107 6 *
	27 ← 26	94 003.641 2	0.111 4 *	27 ← 26	94 003.641 2	-0.104 3 *
	28 ← 27	97 483.652 6	0.132 5 *	28 ← 27	97 483.652 6	-0.119 2 *
	29 ← 28	100 963.476 3	0.142 0 *	29 ← 28	100 963.476 3	-0.147 7 *
	30 ← 29	104 443.138 5	0.172 2 *	30 ← 29	104 443.138 5	-0.157 6 *
	31 ← 30	107 922.418 2	0.008 4 *	31 ← 30	107 922.726 2	-0.055 6 *
	32 ← 31	111 401.614 9	-0.043 9 *	32 ← 31	111 402.080 4	0.005 6 *
	33 ← 32	114 880.656 3	-0.050 8 *	33 ← 32	114 881.186 2	0.017 2 *
	34 ← 33	118 359.522 5	-0.026 1	34 ← 33	118 360.090 3	0.032 2
	35 ← 34	121 838.160 2	-0.017 0	35 ← 34	121 838.759 5	0.023 5
	36 ← 35	125 316.578 2	-0.008 7	36 ← 35	125 317.213 3	0.016 9
	37 ← 36	128 794.760 4	-0.011 2	37 ← 36	128 795.434 3	0.001 2
	38 ← 37	132 272.722 5	-0.002 7	38 ← 37	132 273.443 4	0.003 3
	39 ← 38	135 750.446 1	0.004 5	39 ← 38	135 751.211 6	0.000 6
	40 ← 39	139 227.911 5	-0.003 4	40 ← 39	139 228.729 4	-0.010 3
	41 ← 40	142 705.144 5	0.005 6	41 ← 40	142 706.015 8	-0.004 2
	42 ← 41	146 182.117 2	0.009 6	42 ← 41	146 183.042 3	-0.003 6
	43 ← 42	149 658.814 5	-0.000 6	43 ← 42	149 659.796 5	-0.014 6
	44 ← 43	153 135.261 8	0.006 5	44 ← 43	153 136.301 8	-0.007 7
	45 ← 44	156 611.442 0	0.019 7	45 ← 44	156 612.540 0	0.004 9
	46 ← 45	160 087.311 3	0.001 4	46 ← 45	160 088.470 3	-0.011 3
	47 ← 46	163 562.910 5	-0.001 8	47 ← 46	163 564.130 6	-0.012 5
	48 ← 47	167 038.228 5	0.005 0	48 ← 47	167 039.516 1	0.002 7
	49 ← 48	170 513.234 4	-0.003 0	49 ← 48	170 514.583 0	-0.003 5
	50 ← 49	173 987.951 8	0.003 7	50 ← 49	173 989.363 5	0.007 0
	51 ← 50	177 462.345 4	-0.004 2	51 ← 50	177 463.820 7	0.003 6
	61 ← 60	212 188.019 5	-0.022 5	61 ← 60	212 190.135 1	0.019 8
	62 ← 61	215 658.625 5	-0.021 3	62 ← 61	215 660.800 6	0.014 2
	63 ← 62	219 128.870 5	0.000 2	63 ← 62	219 131.101 6	0.022 9
	64 ← 63	222 598.692 3	-0.014 1	64 ← 63	222 600.979 9	-0.006 7
	65 ← 64	226 068.158 8	0.009 9	65 ← 64	226 070.498 1	-0.006 6
	66 ← 65	229 537.215 1	0.023 4	66 ← 65	229 539.606 3	-0.021 1
$(3\nu_5^3)^{1e}$				$(3\nu_5^3)^{3f}$		
	15 ← 14	52 028.707 9	0.007 2	15 ← 14	52 208.854 0	0.003 7
	16 ← 15	55 496.876 6	-0.001 8	16 ← 15	55 688.988 0	0.000 6
	17 ← 16	58 964.970 7	-0.007 6	17 ← 16	59 169.033 4	-0.003 7
	18 ← 17	62 432.999 8	0.004 2	18 ← 17	62 649.000 4	0.006 7
	19 ← 18	65 900.947 3	0.021 8	19 ← 18	66 128.874 6	0.022 6
	20 ← 19	69 368.773 7	0.010 5	20 ← 19	69 608.616 3	0.009 8
	21 ← 20	72 836.501 0	-0.002 8	21 ← 20	73 088.249 3	-0.002 4
	22 ← 21	76 304.142 8	0.000 3	22 ← 21	76 567.775 0	-0.007 4
	23 ← 22	79 771.686 7	0.012 1	23 ← 22	80 047.209 8	0.016 7
	24 ← 23	83 239.106 5	0.011 3	24 ← 23	83 526.485 5	0.007 1

	25 ← 24	86 706.396 7	-0.002 9		25 ← 24	87 005.548 3	-0.084 6 *
	26 ← 25	90 173.572 7	-0.010 2		26 ← 25	90 484.554 9	-0.096 4 *
	27 ← 26	93 640.557 4	-0.083 1 *		27 ← 26	93 963.499 9	-0.028 4
	28 ← 27	97 107.560 0	-0.007 5		28 ← 27	97 442.250 0	-0.008 5
	29 ← 28	100 574.348 9	-0.010 3		29 ← 28	100 920.826 3	-0.010 2
	30 ← 29	104 041.006 9	-0.004 0		30 ← 29	104 399.255 4	-0.001 7
	31 ← 30	107 507.511 7	-0.006 1		31 ← 30	107 877.508 8	-0.006 1
	32 ← 31	110 973.865 5	-0.009 7		32 ← 31	111 355.592 3	-0.012 4
	33 ← 32	114 440.064 3	-0.014 1		33 ← 32	114 833.508 8	-0.012 3
	34 ← 33	117 906.125 2	0.002 5		34 ← 33	118 311.267 3	0.008 3
	35 ← 34	121 372.006 7	0.003 4		35 ← 34	121 788.819 4	0.006 4
	36 ← 35	124 837.717 9	0.002 2		36 ← 35	125 266.183 9	0.006 0
	37 ← 36	128 303.257 7	0.002 5		37 ← 36	128 743.346 0	-0.002 6
	38 ← 37	131 768.619 0	0.002 0		38 ← 37	132 220.323 1	0.003 4
	39 ← 38	135 233.808 8	0.012 2		39 ← 38	135 697.092 9	0.006 8
	40 ← 39	138 698.778 2	-0.011 1		40 ← 39	139 173.637 7	-0.004 9
	41 ← 40	142 163.593 2	0.002 8		41 ← 40	142 649.988 2	0.004 1
	42 ← 41	145 628.187 0	-0.008 5		42 ← 41	146 126.111 7	0.006 2
	47 ← 46	162 948.110 1	-0.008 7		47 ← 46	163 503.234 7	0.004 1
	48 ← 47	166 411.457 5	0.006 3		48 ← 47	166 977.931 1	0.007 2
	49 ← 48	169 874.562 7	0.007 1		49 ← 48	170 452.352 6	-0.008 9
	50 ← 49	173 337.437 6	0.010 0		50 ← 49	173 926.536 3	-0.002 1
	51 ← 50				51 ← 50	177 400.451 0	0.001 3
	61 ← 60	211 412.408 8	-0.000 2		61 ← 60	212 123.873 1	-0.001 6
	62 ← 61	214 872.141 1	-0.006 2		62 ← 61	215 594.538 5	-0.003 7
	63 ← 62	218 331.600 2	0.003 8		63 ← 62	219 064.887 7	0.001 4
	64 ← 63	221 790.747 5	-0.004 4		64 ← 63	222 534.897 7	-0.004 4
	65 ← 64	225 249.608 2	-0.001 5		65 ← 64	226 004.588 7	0.003 6
	66 ← 65	228 708.161 9	-0.003 7		66 ← 65		
$(3\nu_5^3)^{3e}$	15 ← 14	52 455.542 7	0.004 2	$(3\nu_5^3)^{3f}$	15 ← 14	52 455.542 7	0.004 2
	16 ← 15	55 952.069 6	0.000 3		16 ← 15	55 952.069 6	0.000 3
	17 ← 16	59 448.496 6	-0.005 8		17 ← 16	59 448.496 6	-0.005 8
	18 ← 17	62 944.839 5	0.007 8		18 ← 17	62 944.839 5	0.007 8
	19 ← 18	66 441.071 9	0.020 7		19 ← 18	66 441.071 9	0.020 7
	20 ← 19	69 937.153 6	-0.001 1		20 ← 19	69 937.153 6	-0.001 1
	21 ← 20	73 433.125 4	-0.010 9		21 ← 20	73 433.125 4	-0.010 9
	22 ← 21	76 928.997 7	0.008 0		22 ← 21	76 928.997 7	0.008 0
	23 ← 22	80 424.727 0	0.018 0		23 ← 22	80 424.727 0	0.018 0
	24 ← 23	83 920.314 9	0.026 8		24 ← 23	83 920.314 9	0.026 8
	25 ← 24	87 415.737 5	0.016 5		25 ← 24	87 415.737 5	0.016 5
	26 ← 25	90 911.004 9	0.003 4		26 ← 25	90 911.004 9	0.003 4
	27 ← 26	94 406.100 2	-0.023 6		27 ← 26	94 406.100 2	-0.023 6
	28 ← 27	97 901.075 4	-0.006 2		28 ← 27	97 901.075 4	-0.006 2
	29 ← 28	101 395.862 8	-0.006 2		29 ← 28	101 395.862 8	-0.006 2
	30 ← 29	104 890.464 5	-0.015 5		30 ← 29	104 890.464 5	-0.015 5
	31 ← 30	108 384.890 4	-0.018 2		31 ← 30	108 384.890 4	-0.018 2
	32 ← 31	111 879.131 3	-0.017 3		32 ← 31	111 879.131 3	-0.017 3
	33 ← 32	115 373.181 0	-0.013 2		33 ← 32	115 373.181 0	-0.013 2
	34 ← 33	118 867.039 2	-0.000 2		34 ← 33	118 867.039 2	-0.000 2
	35 ← 34	122 360.679 7	0.001 6		35 ← 34	122 360.679 7	0.001 6
	36 ← 35	125 854.107 9	0.003 6		36 ← 35	125 854.107 9	0.003 6
	37 ← 36	129 347.315 8	0.003 6		37 ← 36	129 347.315 8	0.003 6
	38 ← 37	132 840.292 9	-0.002 7		38 ← 37	132 840.292 9	-0.002 7
	39 ← 38	136 333.039 7	-0.009 1		39 ← 38	136 333.039 7	-0.009 1
	40 ← 39	139 825.573 4	0.007 8		40 ← 39	139 825.573 4	0.007 8
	41 ← 40	143 317.848 2	0.008 0		41 ← 40	143 317.848 2	0.008 0
	42 ← 41	146 809.864 7	-0.002 0		42 ← 41	146 809.864 7	-0.002 0
	47 ← 46	164 266.071 5	0.001 7		47 ← 46	164 266.071 5	0.001 7

$(4\nu_5^0)^{0e}$	48 ← 47	167 756.491 3	0.008 0	48 ← 47	167 756.491 3	0.008 0
	49 ← 48	171 246.614 1	0.006 7	49 ← 48	171 246.614 1	0.006 7
	50 ← 49	174 736.438 8	0.002 5	50 ← 49	174 736.438 8	0.002 5
	51 ← 50	178 225.961 8	-0.002 2	51 ← 50	178 225.961 8	-0.002 2
	61 ← 60	213 103.412 0	0.007 4	61 ← 60	213 103.412 0	0.007 4
	62 ← 61	216 589.235 1	-0.003 1	62 ← 61	216 589.235 1	-0.003 1
	63 ← 62	220 074.696 5	-0.005 0	63 ← 62	220 074.696 5	-0.005 0
	64 ← 63	223 559.781 0	-0.007 9	64 ← 63	223 559.781 0	-0.007 9
	65 ← 64	227 044.491 9	-0.002 8	65 ← 64	227 044.491 9	-0.002 8
	15 ← 14	52 146.673 8	0.005 3			
	16 ← 15	55 622.875 9	-0.001 3			
	17 ← 16	59 099.037 0	-0.003 2			
	18 ← 17	62 575.140 6	-0.014 2			
	19 ← 18	66 051.247 4	0.029 4			
	20 ← 19	69 527.235 6	0.008 5			
	21 ← 20	73 003.179 2	-0.000 0			
	22 ← 21	76 479.072 9	0.001 4			
	23 ← 22	79 954.913 8	0.012 8			
	24 ← 23	83 430.680 6	0.015 5			
	25 ← 24	86 906.359 8	-0.001 1			
	26 ← 25	90 381.962 1	-0.023 3			
$(4\nu_5^2)^{2e}$	27 ← 26	93 857.467 7	-0.068 3 *			
	28 ← 27	97 333.001 4	-0.008 4			
	29 ← 28	100 808.398 2	-0.005 7			
	30 ← 29	104 283.717 1	0.001 5			
	31 ← 30	107 758.927 1	-0.014 9			
	32 ← 31	111 234.068 5	-0.011 8			
	33 ← 32	114 709.116 9	-0.010 8			
	34 ← 33	118 184.082 3	0.000 9			
	35 ← 34	121 658.942 0	0.003 4			
	36 ← 35	125 133.702 2	0.005 8			
	37 ← 36	128 608.359 0	0.006 9			
	38 ← 37	132 082.904 5	0.001 6			
	39 ← 38	135 557.347 7	0.001 6			
	40 ← 39	139 031.682 6	0.003 9			
	41 ← 40	142 505.896 7	-0.001 3			
	42 ← 41	145 980.003 0	0.001 8			
	47 ← 46	163 348.679 9	0.000 7			
	48 ← 47	166 822.035 3	0.007 6			
	49 ← 48	170 295.230 9	-0.010 0			
	50 ← 49	173 768.316 3	0.000 5			
$(4\nu_5^2)^{2e}$	51 ← 50	177 241.255 6	0.005 8			
	61 ← 60	211 962.233 0	-0.003 2			
	62 ← 61	215 433.431 4	-0.008 3			
	63 ← 62	218 904.472 5	0.002 8			
	64 ← 63	222 375.317 7	-0.005 8			
	65 ← 64	225 846.000 3	0.001 9			
	66 ← 65	229 316.495 2	0.003 6			
	23 ← 22	80 368.282 5	0.011 0	$(4\nu_5^2)^{2f}$	23 ← 22	
	24 ← 23	83 861.437 3	0.007 0		24 ← 23	
	25 ← 24	87 354.440 4	-0.006 5		25 ← 24	
	26 ← 25	90 847.303 2	-0.012 2		26 ← 25	
	27 ← 26	94 340.020 8	-0.009 2		27 ← 26	
	28 ← 27	97 832.580 0	-0.004 7		28 ← 27	97 834.644 5 -0.029 7
	29 ← 28	101 324.971 9	-0.001 7		29 ← 28	101 327.289 7 -0.010 0
	30 ← 29	104 817.196 9	0.006 1		30 ← 29	104 819.775 5 0.004 5
	31 ← 30	108 309.227 0	-0.003 4		31 ← 30	108 312.082 7 -0.000 0

$(4\nu_5^4)^{4e}$	32 \leftarrow 31	111 801.084 7	-0.001 9
	33 \leftarrow 32	115 292.746 9	-0.006 4
	34 \leftarrow 33	118 784.233 8	0.009 1
	35 \leftarrow 34	122 275.499 0	0.004 0
	36 \leftarrow 35	125 766.557 7	-0.000 4
	37 \leftarrow 36	129 257.410 0	0.001 7
	38 \leftarrow 37	132 748.046 5	0.006 9
	39 \leftarrow 38	136 238.448 9	0.002 7
	40 \leftarrow 39	139 728.625 9	0.003 8
	41 \leftarrow 40	143 218.569 8	0.008 3
	42 \leftarrow 41	146 708.256 5	-0.001 9
	47 \leftarrow 46	164 152.887 5	-0.013 9
	48 \leftarrow 47	167 641.025 7	0.005 2
	49 \leftarrow 48	171 128.847 4	-0.008 7
	50 \leftarrow 49	174 616.395 3	-0.007 0
	51 \leftarrow 50	178 103.664 2	0.011 0
	61 \leftarrow 60	212 958.632 0	-0.005 7
	62 \leftarrow 61	216 442.256 5	0.001 3
	63 \leftarrow 62	219 925.509 5	0.002 2
	64 \leftarrow 63	223 408.387 2	-0.001 1
	65 \leftarrow 64	226 890.897 1	0.004 7
$(4\nu_5^4)^{4f}$	15 \leftarrow 14	52 672.306 7	-0.011 5
	16 \leftarrow 15	56 183.314 6	0.007 4
	17 \leftarrow 16	59 694.196 4	-0.003 4
	18 \leftarrow 17	63 205.036 9	0.047 0 *
	19 \leftarrow 18	66 715.689 0	0.017 5 *
	20 \leftarrow 19	70 226.181 0	-0.057 6 *
	21 \leftarrow 20	73 736.679 4	-0.005 8
	22 \leftarrow 21	77 246.990 2	-0.015 1
	23 \leftarrow 22	80 757.185 7	-0.007 2
	24 \leftarrow 23	84 267.250 8	0.008 8
	25 \leftarrow 24	87 777.149 4	0.002 8
	26 \leftarrow 25	91 286.896 8	-0.004 0
	27 \leftarrow 26	94 796.504 9	0.006 3
	28 \leftarrow 27	98 305.939 5	0.005 5
	29 \leftarrow 28	101 815.207 2	0.006 2
	30 \leftarrow 29	105 324.297 6	0.003 9
	31 \leftarrow 30	108 833.212 9	0.006 7
	32 \leftarrow 31	112 341.927 5	-0.005 0
	33 \leftarrow 32	115 850.462 5	-0.004 2
	34 \leftarrow 33	119 358.813 5	0.010 8
	35 \leftarrow 34	122 866.940 4	0.005 6
	36 \leftarrow 35	126 374.783 7	-0.073 3 *
	37 \leftarrow 36	129 882.541 6	-0.021 7
	38 \leftarrow 37	133 390.047 6	-0.000 3
	39 \leftarrow 38	136 897.305 7	0.000 9
	40 \leftarrow 39	140 404.336 0	0.007 7
	41 \leftarrow 40	143 911.109 3	-0.003 0
	42 \leftarrow 41	147 417.659 5	0.008 4
	47 \leftarrow 46	164 946.473 4	0.012 5
	48 \leftarrow 47	168 451.399 3	-0.005 9
	49 \leftarrow 48	171 956.055 6	-0.007 7
	50 \leftarrow 49	175 460.432 5	0.003 1
	51 \leftarrow 50	178 964.488 4	-0.009 5
	60 \leftarrow 59	210 486.762 1	-0.002 9
	61 \leftarrow 60	213 987.539 8	0.000 0
	62 \leftarrow 61	217 487.949 8	-0.004 0
	63 \leftarrow 62	220 988.004 5	0.003 0
	32 \leftarrow 31	111 804.233 6	0.003 8
	33 \leftarrow 32	115 296.203 8	-0.003 0
	34 \leftarrow 33	118 788.023 8	0.015 1
	35 \leftarrow 34	122 279.640 1	0.009 8
	36 \leftarrow 35	125 771.067 9	0.001 7
	37 \leftarrow 36	129 262.312 6	0.001 2
	38 \leftarrow 37	132 753.371 1	0.010 4
	39 \leftarrow 38	136 244.217 4	0.008 5
	40 \leftarrow 39	139 734.850 1	-0.000 7
	41 \leftarrow 40	143 225.284 7	0.003 4
	42 \leftarrow 41	146 715.489 2	-0.006 1
	47 \leftarrow 46	164 163.139 6	0.001 1
	48 \leftarrow 47	167 651.948 2	0.002 0
	49 \leftarrow 48	171 140.492 3	-0.009 4
	50 \leftarrow 49	174 628.795 8	-0.004 3
	51 \leftarrow 50	178 116.833 5	-0.002 7
	61 \leftarrow 60	212 981.676 1	-0.006 4
	62 \leftarrow 61	216 466.499 5	-0.007 7
	63 \leftarrow 62	219 951.008 6	-0.002 0
	64 \leftarrow 63	223 435.196 5	0.008 7
	65 \leftarrow 64	226 919.046 3	0.012 2
	15 \leftarrow 14	52 672.306 7	-0.011 5
	16 \leftarrow 15	56 183.314 6	0.007 4
	17 \leftarrow 16	59 694.196 4	-0.003 4
	18 \leftarrow 17	63 205.036 9	0.047 0 *
	19 \leftarrow 18	66 715.689 0	0.017 5 *
	20 \leftarrow 19	70 226.181 0	-0.057 6 *
	21 \leftarrow 20	73 736.679 4	-0.005 8
	22 \leftarrow 21	77 246.990 2	-0.015 1
	23 \leftarrow 22	80 757.185 7	-0.007 2
	24 \leftarrow 23	84 267.250 8	0.008 8
	25 \leftarrow 24	87 777.149 4	0.002 8
	26 \leftarrow 25	91 286.896 8	-0.004 0
	27 \leftarrow 26	94 796.504 9	0.006 3
	28 \leftarrow 27	98 305.939 5	0.005 5
	29 \leftarrow 28	101 815.207 2	0.006 2
	30 \leftarrow 29	105 324.297 6	0.003 9
	31 \leftarrow 30	108 833.212 9	0.006 7
	32 \leftarrow 31	112 341.927 5	-0.005 0
	33 \leftarrow 32	115 850.462 5	-0.004 2
	34 \leftarrow 33	119 358.813 5	0.010 8
	35 \leftarrow 34	122 866.940 4	0.005 6
	36 \leftarrow 35	126 374.783 7	-0.073 3 *
	37 \leftarrow 36	129 882.541 6	-0.021 7
	38 \leftarrow 37	133 390.047 6	-0.000 3
	39 \leftarrow 38	136 897.305 7	0.000 9
	40 \leftarrow 39	140 404.336 0	0.007 7
	41 \leftarrow 40	143 911.109 3	-0.003 0
	42 \leftarrow 41	147 417.659 5	0.008 4
	47 \leftarrow 46	164 946.473 4	0.012 5
	48 \leftarrow 47	168 451.399 3	-0.005 9
	49 \leftarrow 48	171 956.055 6	-0.007 7
	50 \leftarrow 49	175 460.432 5	0.003 1
	51 \leftarrow 50	178 964.488 4	-0.009 5
	60 \leftarrow 59	210 486.762 1	-0.002 9
	61 \leftarrow 60	213 987.539 8	0.000 0
	62 \leftarrow 61	217 487.949 8	-0.004 0
	63 \leftarrow 62	220 988.004 5	0.003 0

$(5\nu_5^1)^{1e}$	64 \leftarrow 63	224 487.682 1	0.005 0	$(5\nu_5^1)^{1f}$	64 \leftarrow 63	224 487.682 1	0.005 0
	65 \leftarrow 64	227 986.980 2	0.005 1		65 \leftarrow 64	227 986.980 2	0.005 1
$(5\nu_5^1)^{1e}$	15 \leftarrow 14	52 335.223 1	0.000 3	$(5\nu_5^1)^{1f}$	15 \leftarrow 14	52 555.284 8	0.001 9
	16 \leftarrow 15	55 823.905 1	-0.002 8		16 \leftarrow 15	56 058.584 6	-0.014 6
	17 \leftarrow 16	59 312.518 4	-0.010 9		17 \leftarrow 16	59 561.794 2	-0.049 9
	18 \leftarrow 17	62 801.084 8	0.001 8		18 \leftarrow 17	63 065.044 5	0.031 5
	19 \leftarrow 18	66 289.584 6	0.019 6		19 \leftarrow 18	66 568.106 5	0.004 8
	20 \leftarrow 19	69 777.976 9	0.005 6		20 \leftarrow 19	70 071.096 9	-0.008 8
	21 \leftarrow 20	73 266.297 9	-0.000 2		21 \leftarrow 20	73 574.018 9	-0.001 5
	22 \leftarrow 21	76 754.542 5	0.001 2		22 \leftarrow 21	77 076.842 3	0.000 8
	23 \leftarrow 22	80 242.710 9	0.013 9		23 \leftarrow 22	80 579.571 2	0.006 6
	24 \leftarrow 23	83 730.770 9	0.009 6		24 \leftarrow 23	84 082.214 7	0.029 5
	25 \leftarrow 24	87 218.728 4	-0.001 9		25 \leftarrow 24	87 584.785 4	0.086 5 *
	26 \leftarrow 25	90 706.589 3	-0.010 6		26 \leftarrow 25	91 087.171 4	0.070 1 *
	27 \leftarrow 26	94 194.280 7	-0.085 6 *		27 \leftarrow 26	94 589.399 0	0.011 1
	28 \leftarrow 27	97 682.018 0	-0.007 6		28 \leftarrow 27	98 091.552 9	-0.001 5
	29 \leftarrow 28	101 169.571 5	-0.002 3		29 \leftarrow 28	101 593.599 5	0.003 2
	30 \leftarrow 29	104 657.007 4	0.000 4		30 \leftarrow 29	105 095.505 6	-0.003 7
	31 \leftarrow 30	108 144.308 6	-0.012 8		31 \leftarrow 30	108 597.274 6	-0.014 4
	32 \leftarrow 31	111 631.504 2	-0.008 8		32 \leftarrow 31	112 098.927 7	-0.003 2
	33 \leftarrow 32	115 118.568 8	-0.009 1		33 \leftarrow 32	115 600.418 2	-0.012 4
	34 \leftarrow 33	118 605.511 8	-0.000 5		34 \leftarrow 33	119 101.787 1	0.003 2
	35 \leftarrow 34	122 092.318 7	0.006 5		35 \leftarrow 34	122 602.989 6	0.003 3
	36 \leftarrow 35	125 578.978 9	0.005 1		36 \leftarrow 35	126 104.039 6	0.006 1
	37 \leftarrow 36	129 065.490 1	-0.003 2		37 \leftarrow 36	129 604.919 8	-0.001 2
	38 \leftarrow 37	132 551.869 2	0.002 4		38 \leftarrow 37	133 105.645 7	0.001 1
	39 \leftarrow 38	136 038.093 2	0.002 8		39 \leftarrow 38	136 606.206 6	0.006 7
	40 \leftarrow 39	139 524.157 6	-0.002 6		40 \leftarrow 39	140 106.578 3	-0.004 2
	41 \leftarrow 40	143 010.076 6	0.004 0		41 \leftarrow 40	143 606.778 0	-0.010 2
	42 \leftarrow 41	146 495.823 2	-0.000 3		42 \leftarrow 41	147 106.820 0	0.007 5
	46 \leftarrow 45	160 437.144 8	0.007 3		46 \leftarrow 45	161 105.023 3	0.012 9
	47 \leftarrow 46	163 922.025 1	0.000 6		47 \leftarrow 46	164 604.059 4	-0.004 0
	48 \leftarrow 47	167 406.718 8	-0.008 7		48 \leftarrow 47	168 102.909 9	0.000 5
	49 \leftarrow 48	170 891.243 5	0.001 0		49 \leftarrow 48	171 601.539 3	-0.004 6
	50 \leftarrow 49	174 375.571 2	0.005 4		51 \leftarrow 50	178 598.158 7	-0.003 0
	51 \leftarrow 50	177 859.694 1	0.000 3		60 \leftarrow 59	210 071.349 5	-0.007 5
	61 \leftarrow 60	212 689.410 2	-0.001 2		61 \leftarrow 60	213 567.118 2	-0.006 2
	62 \leftarrow 61	216 171.145 5	-0.000 7		62 \leftarrow 61	217 062.623 9	-0.001 7
	63 \leftarrow 62	219 652.633 1	-0.008 5		63 \leftarrow 62	220 557.855 7	-0.000 8
	64 \leftarrow 63	223 133.891 6	-0.002 3		64 \leftarrow 63	224 052.818 9	0.005 9
	65 \leftarrow 64	226 614.905 7	0.006 1		65 \leftarrow 64	227 547.498 8	0.007 9
$(5\nu_5^3)^{3e}$	15 \leftarrow 14	52 676.476 2	0.007 2	$(5\nu_5^3)^{3f}$	15 \leftarrow 14	52 676.476 2	-0.000 6
	16 \leftarrow 15	56 187.758 2	-0.003 3		16 \leftarrow 15	56 187.758 2	-0.010 7
	17 \leftarrow 16	59 698.950 9	-0.011 7		17 \leftarrow 16	59 698.950 9	-0.018 5
	18 \leftarrow 17	63 210.095 2	0.028 5		18 \leftarrow 17	63 210.095 2	0.022 4
	19 \leftarrow 18	66 721.088 6	0.020 5		19 \leftarrow 18	66 721.088 6	0.015 3
	20 \leftarrow 19	70 231.957 2	-0.003 8		20 \leftarrow 19	70 231.957 2	-0.008 1
	22 \leftarrow 21	77 253.406 7	0.007 9		22 \leftarrow 21	77 253.406 7	0.005 9
	23 \leftarrow 22	80 763.950 0	0.017 7		23 \leftarrow 22	80 763.950 0	0.016 9
	24 \leftarrow 23	84 274.358 9	0.024 4		24 \leftarrow 23	84 274.358 9	0.024 8
	25 \leftarrow 24	87 784.607 4	0.007 4		25 \leftarrow 24	87 784.607 4	0.009 1
	26 \leftarrow 25	91 294.717 1	-0.005 7		26 \leftarrow 25	91 294.717 1	-0.002 8
	27 \leftarrow 26	94 804.670 9	-0.026 6		27 \leftarrow 26	94 804.670 9	-0.022 4
	28 \leftarrow 27	98 314.498 1	-0.020 2		28 \leftarrow 27	98 314.498 1	-0.014 9
	29 \leftarrow 28	101 824.165 2	-0.014 2		29 \leftarrow 28	101 824.165 2	-0.008 0
	30 \leftarrow 29	105 333.663 4	-0.012 0		30 \leftarrow 29	105 333.663 4	-0.004 9
	31 \leftarrow 30	108 842.991 8	-0.008 6		31 \leftarrow 30	108 842.991 8	-0.001 0

	32 ← 31	112 352.130 4	-0.018 5		32 ← 31	112 352.130 4	-0.010 6
	33 ← 32	115 861.102 0	-0.013 2		33 ← 32	115 861.102 0	-0.005 4
	34 ← 33	119 369.886 2	-0.007 4		34 ← 33	119 369.886 2	-0.000 1
	35 ← 34	122 878.473 4	-0.005 1		35 ← 34	122 878.473 4	0.001 3
	36 ← 35	126 386.860 3	-0.003 9		36 ← 35	126 386.860 3	0.000 9
	37 ← 36	129 895.050 1	0.005 0		37 ← 36	129 895.050 1	0.007 6
	38 ← 37	133 403.016 5	0.000 9		38 ← 37	133 403.016 5	0.000 6
	39 ← 38	136 910.783 8	0.013 9		39 ← 38	136 910.783 8	0.009 8
	40 ← 39	140 418.309 8	0.007 2		40 ← 39	140 418.309 8	-0.001 6
	41 ← 40	143 925.624 5	0.016 5		41 ← 40	143 925.624 5	0.002 1
	42 ← 41	147 432.695 9	0.015 5		42 ← 41	147 432.695 9	-0.005 8
	46 ← 45	161 458.556 9	0.028 7 *		46 ← 45	161 458.556 9	-0.034 0 *
	47 ← 46	164 964.389 8	0.038 1 *		47 ← 46	164 964.389 8	-0.039 1 *
	48 ← 47	168 469.967 6	0.058 9 *		48 ← 47	168 469.967 6	-0.034 7 *
	49 ← 48	171 975.257 1	0.063 6 *		49 ← 48	171 975.257 1	-0.048 6 *
	50 ← 49	175 480.265 5	0.064 9 *		50 ← 49	175 480.265 5	-0.068 1 *
	51 ← 50	178 985.029 4	0.105 1 *		51 ← 50	178 985.029 4	-0.051 2 *
	60 ← 59	210 513.768 6	-0.004 4		60 ← 59	210 514.277 6	-0.004 2
	61 ← 60	214 015.333 1	-0.025 4		61 ← 60	214 015.941 3	0.014 8
	62 ← 61	217 516.582 8	-0.017 1		62 ← 61	217 517.251 8	0.019 9
	63 ← 62	221 017.481 2	-0.010 3		63 ← 62	221 018.199 1	0.006 4
	64 ← 63	224 518.034 2	0.006 3		64 ← 63	224 518.796 7	-0.007 2
	65 ← 64	228 018.230 4	0.026 7		65 ← 64	228 019.038 2	-0.022 0
$(5\nu_5^5)^{5e}$				$(5\nu_5^5)^{5f}$			
	15 ← 14	52 882.449 6	0.007 3		15 ← 14	52 882.449 6	0.007 3
	16 ← 15	56 407.439 5	-0.001 0		16 ← 15	56 407.439 5	-0.001 0
	17 ← 16	59 932.328 3	-0.014 2		17 ← 16	59 932.328 3	-0.014 2
	18 ← 17	63 457.155 9	0.013 8		18 ← 17	63 457.155 9	0.013 8
	19 ← 18	66 981.846 1	0.012 6		19 ← 18	66 981.846 1	0.012 6
	20 ← 19	70 506.401 6	-0.009 0		20 ← 19	70 506.401 6	-0.009 0
	21 ← 20	74 030.870 4	0.003 0		21 ← 20	74 030.870 4	0.003 0
	22 ← 21	77 555.196 4	-0.001 5		22 ← 21	77 555.196 4	-0.001 5
	23 ← 22	81 079.401 8	0.005 7		23 ← 22	81 079.401 8	0.005 7
	24 ← 23	84 603.463 5	0.007 3		24 ← 23	84 603.463 5	0.007 3
	25 ← 24	88 127.369 8	-0.002 2		25 ← 24	88 127.369 8	-0.002 2
	26 ← 25	91 651.131 2	-0.006 5		26 ← 25	91 651.131 2	-0.006 5
	27 ← 26	95 174.743 9	-0.003 3		27 ← 26	95 174.743 9	-0.003 3
	28 ← 27	98 698.190 5	-0.004 2		28 ← 27	98 698.190 5	-0.004 2
	29 ← 28	102 221.476 8	0.002 7		29 ← 28	102 221.476 8	0.002 7
	30 ← 29	105 744.572 6	-0.006 9		30 ← 29	105 744.572 6	-0.006 9
	31 ← 30	109 267.502 0	-0.003 0		31 ← 30	109 267.502 0	-0.003 0
	32 ← 31	112 790.241 3	-0.003 4		32 ← 31	112 790.241 3	-0.003 4
	33 ← 32	116 312.784 2	-0.008 3		33 ← 32	116 312.784 2	-0.008 3
	34 ← 33	119 835.147 6	0.004 9		34 ← 33	119 835.147 6	0.004 9
	35 ← 34	123 357.292 3	0.003 1		35 ← 34	123 357.292 3	0.003 1
	36 ← 35	126 879.234 1	0.007 9		36 ← 35	126 879.234 1	0.007 9
	37 ← 36	130 400.949 7	0.001 9		37 ← 36	130 400.949 7	0.001 9
	38 ← 37	133 922.448 7	0.000 7		38 ← 37	133 922.448 7	0.000 7
	39 ← 38	137 443.720 3	-0.000 7		39 ← 38	137 443.720 3	-0.000 7
	40 ← 39	140 964.758 6	-0.002 4 *		40 ← 39	140 964.758 6	-0.002 4 *
	41 ← 40	144 485.548 2	-0.013 8		41 ← 40	144 485.548 2	-0.013 8
	46 ← 45	162 085.794 6	0.017 1		46 ← 45	162 085.794 6	0.017 1
	47 ← 46	165 605.013 3	-0.008 6		47 ← 46	165 605.013 3	-0.008 6
	48 ← 47	169 123.985 3	-0.001 1		48 ← 47	169 123.985 3	-0.001 1
	49 ← 48	172 642.664 4	-0.000 9		49 ← 48	172 642.664 4	-0.000 9
	50 ← 49	176 161.059 9	0.007 1		50 ← 49	176 161.059 9	0.007 1
	60 ← 59	211 327.619 1	-0.014 1		60 ← 59	211 327.619 1	-0.014 1
	61 ← 60	214 842.435 8	0.000 0		61 ← 60	214 842.435 8	0.000 0
	62 ← 61	218 356.874 3	-0.004 0		62 ← 61	218 356.874 3	-0.004 0

$(6\nu_5^0)^{0e}$	63 \leftarrow 62	221 870.954 8	-0.000 4	63 \leftarrow 62	221 870.954 8	-0.000 4	
	64 \leftarrow 63	225 384.663 8	0.003 2	64 \leftarrow 63	225 384.663 8	0.003 2	
	65 \leftarrow 64	228 897.992 5	0.003 5	65 \leftarrow 64	228 897.992 5	0.003 5	
	15 \leftarrow 14	52 594.389 1	0.012 5				
	16 \leftarrow 15	56 100.475 9	-0.010 2				
	17 \leftarrow 16	59 606.559 2	-0.001 3				
	18 \leftarrow 17	63 112.634 0	0.036 4				
	19 \leftarrow 18	66 618.621 5	0.026 5				
	20 \leftarrow 19	70 124.559 9	0.009 1				
	21 \leftarrow 20	73 630.468 0	0.005 2				
	22 \leftarrow 21	77 136.335 7	0.007 0				
	23 \leftarrow 22	80 642.162 9	0.016 4				
	24 \leftarrow 23	84 147.923 4	0.009 4				
	25 \leftarrow 24	87 653.508 8	-0.120 2 *				
	26 \leftarrow 25	91 159.175 5	-0.113 9 *				
	27 \leftarrow 26	94 664.844 0	-0.049 2				
	28 \leftarrow 27	98 170.436 5	-0.001 6				
	29 \leftarrow 28	101 675.912 5	-0.009 7				
	30 \leftarrow 29	105 181.340 3	-0.002 9				
	31 \leftarrow 30	108 686.688 6	-0.010 4				
	32 \leftarrow 31	112 191.933 5	-0.054 2 *				
	34 \leftarrow 33	119 202.354 4	-0.000 7				
	35 \leftarrow 34	122 707.425 4	-0.004 2				
	36 \leftarrow 35	126 212.425 5	-0.003 2				
	37 \leftarrow 36	129 717.341 4	-0.008 9				
	38 \leftarrow 37	133 222.188 2	-0.004 2				
	39 \leftarrow 38	136 726.940 1	-0.012 7				
	40 \leftarrow 39	140 231.628 7	-0.001 0				
	41 \leftarrow 40	143 736.218 1	-0.002 8				
	42 \leftarrow 41	147 240.713 2	-0.011 4				
	46 \leftarrow 45	161 257.520 4	-0.303 4 *				
	47 \leftarrow 46	164 761.847 2	-0.012 8				
	48 \leftarrow 47	168 265.801 0	0.004 2				
	49 \leftarrow 48	171 769.646 1	0.013 7				
	50 \leftarrow 49	175 273.382 9	0.018 0				
	51 \leftarrow 50	178 777.014 8	0.022 4				
	60 \leftarrow 59	210 304.613 8	0.004 6				
	61 \leftarrow 60	213 807.090 3	0.004 6				
	62 \leftarrow 61	217 309.431 5	-0.005 9				
	63 \leftarrow 62	220 811.660 9	-0.001 6				
	64 \leftarrow 63	224 313.746 2	-0.013 2				
	65 \leftarrow 64	227 815.703 7	-0.022 6				
$(6\nu_5^2)^{2e}$	18 \leftarrow 17	63 256.060 5	0.012 3	$(6\nu_5^2)^{2f}$	18 \leftarrow 17	63 257.963 2	0.030 8
	19 \leftarrow 18	66 769.497 3	0.004 4		19 \leftarrow 18	66 771.730 6	0.017 6
	20 \leftarrow 19	70 282.803 4	-0.007 6		20 \leftarrow 19	70 285.404 1	-0.000 6
	21 \leftarrow 20	73 795.991 5	-0.004 5		21 \leftarrow 20	73 799.021 1	0.018 2
	22 \leftarrow 21	77 309.052 0	0.011 0		22 \leftarrow 21	77 312.511 0	0.008 2
	23 \leftarrow 22	80 821.959 2	0.019 7		23 \leftarrow 22	80 825.905 3	0.005 4
	24 \leftarrow 23	84 334.694 1	0.009 3		24 \leftarrow 23	84 339.179 5	-0.010 0
	25 \leftarrow 24	87 847.277 8	0.007 6		25 \leftarrow 24	87 852.365 9	-0.001 1
	26 \leftarrow 25	91 359.685 5	-0.003 5		26 \leftarrow 25	91 365.413 2	-0.014 6
	27 \leftarrow 26	94 871.915 8	-0.018 8		27 \leftarrow 26	94 878.359 9	-0.007 3
	28 \leftarrow 27	98 383.985 9	-0.014 4		28 \leftarrow 27	98 391.171 5	-0.009 1
	29 \leftarrow 28	101 895.873 2	-0.006 2		29 \leftarrow 28	101 903.861 1	-0.002 3
	30 \leftarrow 29	105 407.558 4	-0.006 9		30 \leftarrow 29	105 416.406 7	-0.004 4
	31 \leftarrow 30	108 919.032 7	-0.018 5		31 \leftarrow 30	108 928.798 9	-0.020 1
	32 \leftarrow 31	112 430.310 3	-0.020 2		32 \leftarrow 31	112 441.065 1	-0.017 4

	33 ← 32	115 941.386 6	-0.009 9		33 ← 32	115 953.188 8	-0.008 3
	34 ← 33	119 452.252 4	0.009 9		34 ← 33	119 465.165 3	0.007 2
	35 ← 34	122 962.870 5	0.008 7		35 ← 34	122 976.963 3	0.002 2
	36 ← 35	126 473.255 4	0.007 6		36 ← 35	126 488.596 9	-0.004 5
	37 ← 36	129 983.394 3	0.000 5		37 ← 36		
	38 ← 37	133 493.299 0	0.006 0		38 ← 37	133 511.377 1	0.001 2
	39 ← 38	137 002.944 1	0.005 3		39 ← 38	137 022.506 0	0.005 0
	40 ← 39	140 512.333 4	0.008 9		40 ← 39	140 533.442 8	-0.002 5
	41 ← 40	144 021.444 7	0.001 3		41 ← 40	144 044.211 4	0.007 1
	42 ← 41	147 530.298 2	0.009 5		42 ← 41	147 554.777 5	0.004 0
	46 ← 45	161 562.797 2	-0.003 9		46 ← 45	161 595.060 3	-0.001 7
	47 ← 46	165 070.186 2	0.007 7		47 ← 46	165 104.630 8	0.016 1
	48 ← 47	168 577.249 2	0.007 2		48 ← 47	168 613.948 0	-0.002 8
	49 ← 48	172 083.985 2	0.000 0		49 ← 48	172 123.064 6	-0.001 1
	50 ← 49	175 590.385 6	-0.015 6		50 ← 49	175 631.958 2	0.003 1
	60 ← 59	210 635.068 4	-0.020 0		60 ← 59	210 707.475 4	-0.002 7
	61 ← 60	214 137.450 8	-0.011 0		61 ← 60	214 213.594 8	-0.002 8
	62 ← 61	217 639.424 0	-0.003 3		62 ← 61	217 719.432 5	-0.006 8
	63 ← 62	221 140.971 0	-0.007 1		63 ← 62	221 225.001 7	0.002 7
	64 ← 63	224 642.118 4	0.010 9		64 ← 63	224 730.270 0	-0.002 4
	65 ← 64	228 142.827 0	0.018 4		65 ← 64	228 235.253 6	-0.001 7
$(6\nu_5^4)^{4e}$	15 ← 14	52 911.513 0	-0.028 3	$(6\nu_5^4)^{4f}$	15 ← 14	52 911.513 0	-0.028 3
	16 ← 15	56 438.504 4	0.006 7		16 ← 15	56 438.504 4	0.006 7
	17 ← 16	59 965.360 5	-0.000 8		17 ← 16	59 965.360 5	-0.000 8
	18 ← 17	63 492.172 7	0.046 3 *		18 ← 17	63 492.172 7	0.046 3 *
	19 ← 18	67 018.836 6	0.049 5 *		19 ← 18	67 018.836 6	0.049 5 *
	20 ← 19	70 545.298 4	-0.039 3 *		20 ← 19	70 545.298 4	-0.039 3 *
	21 ← 20	74 071.748 1	-0.024 3		21 ← 20	74 071.748 1	-0.024 3
	22 ← 21	77 598.066 6	-0.018 8		22 ← 21	77 598.066 6	-0.018 8
	23 ← 22	81 124.270 2	-0.000 8		23 ← 22	81 124.270 2	-0.000 8
	24 ← 23	84 650.337 3	0.013 9		24 ← 23	84 650.337 3	0.013 9
	25 ← 24	88 176.241 2	0.004 4		25 ← 24	88 176.241 2	0.004 4
	26 ← 25	91 702.001 6	-0.003 9		26 ← 25	91 702.001 6	-0.003 9
	27 ← 26	95 227.625 4	0.001 7		27 ← 26	95 227.625 4	0.001 7
	28 ← 27	98 753.086 4	0.000 7		28 ← 27	98 753.086 4	0.000 7
	29 ← 28	102 278.395 3	0.009 5		29 ← 28	102 278.395 3	0.009 5
	30 ← 29	105 803.521 2	0.003 1		30 ← 29	105 803.521 2	0.003 1
	31 ← 30	109 328.483 7	0.006 6		31 ← 30	109 328.483 7	0.006 6
	32 ← 31	112 853.253 1	-0.003 8		32 ← 31	112 853.253 1	-0.003 8
	33 ← 32	116 377.857 0	0.005 2		33 ← 32	116 377.857 0	0.005 2
	34 ← 33	119 902.263 4	0.007 3		34 ← 33	119 902.263 4	0.007 3
	35 ← 34	123 426.470 5	0.006 4		35 ← 34	123 426.470 5	0.006 4
	36 ← 35	126 950.397 1	-0.073 0 *		36 ← 35	126 950.397 1	-0.073 0 *
	37 ← 36	130 474.275 8	0.007 4		37 ← 36	130 474.275 8	0.007 4
	38 ← 37	133 997.866 5	0.013 3		38 ← 37	133 997.866 5	0.013 3
	39 ← 38	137 521.215 3	-0.003 7		39 ← 38	137 521.215 3	-0.003 7
	40 ← 39	141 044.366 1	0.006 0		40 ← 39	141 044.366 1	0.006 0
	41 ← 40	144 567.279 1	0.008 4		41 ← 40	144 567.279 1	0.008 4
	46 ← 45	162 178.165 1	-0.003 7		46 ← 45	162 178.165 1	-0.003 7
	47 ← 46	165 699.554 6	-0.023 4		47 ← 46	165 699.554 6	-0.023 4
	48 ← 47	169 220.721 7	0.004 5		48 ← 47	169 220.721 7	0.004 5
	49 ← 48	172 741.571 4	-0.009 5		49 ← 48	172 741.571 4	-0.009 5
	50 ← 49	176 262.157 0	-0.006 3		50 ← 49	176 262.157 0	-0.006 3
	60 ← 59	211 451.300 6	0.004 8		60 ← 59	211 451.300 6	0.004 8
	61 ← 60	214 968.418 0	0.000 2		61 ← 60	214 968.418 0	0.000 2
	62 ← 61	218 485.208 5	0.016 5		62 ← 61	218 485.208 5	0.016 5
	63 ← 62	222 001.612 7	-0.000 2		63 ← 62	222 001.612 7	-0.000 2
	64 ← 63	225 517.678 7	0.003 5		64 ← 63	225 517.678 7	0.003 5

$(6\nu_5^6)^{6e}$	65 ← 64	229 033.373 4	0.000 2	$(6\nu_5^6)^{6f}$	65 ← 64	229 033.373 4	0.000 2
	15 ← 14	53 086.571 6	-0.003 1		15 ← 14	53 086.571 6	-0.003 1
	16 ← 15	56 625.196 7	0.017 0		16 ← 15	56 625.196 7	0.017 0
	17 ← 16	60 163.686 9	-0.001 1		17 ← 16	60 163.686 9	-0.001 1
	18 ← 17	63 702.105 8	0.012 2		18 ← 17	63 702.105 8	0.012 2
	19 ← 18	67 240.405 4	0.015 0		19 ← 18	67 240.405 4	0.015 0
	20 ← 19	70 778.569 4	-0.003 0		20 ← 19	70 778.569 4	-0.003 0
	21 ← 20	74 316.635 6	0.002 0		21 ← 20	74 316.635 6	0.002 0
	22 ← 21	77 854.565 1	-0.002 9		22 ← 21	77 854.565 1	-0.002 9
	23 ← 22	81 392.380 4	0.010 8		23 ← 22	81 392.380 4	0.010 8
	24 ← 23	84 930.029 9	-0.002 4		24 ← 23	84 930.029 9	-0.002 4
	25 ← 24	88 467.553 9	0.003 6		25 ← 24	88 467.553 9	0.003 6
	26 ← 25	92 004.913 1	-0.004 3		26 ← 25	92 004.913 1	-0.004 3
	27 ← 26	95 542.129 3	0.001 6		27 ← 26	95 542.129 3	0.001 6
	28 ← 27	99 079.163 5	-0.011 7		28 ← 27	99 079.163 5	-0.011 7
	29 ← 28	102 616.048 0	-0.005 9		29 ← 28	102 616.048 0	-0.005 9
	30 ← 29	106 152.748 5	-0.009 3		30 ← 29	106 152.748 5	-0.009 3
	31 ← 30	109 689.280 5	-0.000 5		31 ← 30	109 689.280 5	-0.000 5
	32 ← 31	113 225.605 6	-0.012 0		32 ← 31	113 225.605 6	-0.012 0
	33 ← 32	116 761.751 9	-0.009 6		33 ← 32	116 761.751 9	-0.009 6
	34 ← 33	120 297.707 2	0.000 4		34 ← 33	120 297.707 2	0.000 4
	35 ← 34	123 833.446 7	-0.000 8		35 ← 34	123 833.446 7	-0.000 8
	36 ← 35	127 368.978 0	0.000 3		36 ← 35	127 368.978 0	0.000 3
	37 ← 36	130 904.289 2	-0.002 4		37 ← 36	130 904.289 2	-0.002 4
	38 ← 37	134 439.380 5	-0.002 6		38 ← 37	134 439.380 5	-0.002 6
	39 ← 38	137 974.242 1	-0.004 2		39 ← 38	137 974.242 1	-0.004 2
	40 ← 39	141 508.874 0	-0.001 3		40 ← 39	141 508.874 0	-0.001 3
	41 ← 40	145 043.263 8	-0.000 4		41 ← 40	145 043.263 8	-0.000 4
	46 ← 45	162 711.427 9	0.026 4		46 ← 45	162 711.427 9	0.026 4
	47 ← 46	166 244.256 8	0.030 4		47 ← 46	166 244.256 8	0.030 4
	48 ← 47	169 776.772 3	0.002 2		48 ← 47	169 776.772 3	0.002 2
	49 ← 48	173 309.012 7	-0.014 0		49 ← 48	173 309.012 7	-0.014 0
	50 ← 49	176 840.973 1	-0.017 4		50 ← 49	176 840.973 1	-0.017 4
	60 ← 59	212 143.243 4	-0.001 3		60 ← 59	212 143.243 4	-0.001 3
	61 ← 60	215 671.601 9	-0.003 0		61 ← 60	215 671.601 9	-0.003 0
	62 ← 61	219 199.587 7	-0.015 4		62 ← 61	219 199.587 7	-0.015 4
	63 ← 62	222 727.240 7	0.007 2		63 ← 62	222 727.240 7	0.007 2
	64 ← 63	226 254.491 0	0.000 5		64 ← 63	226 254.491 0	0.000 5
	65 ← 64	229 781.372 0	0.003 6		65 ← 64	229 781.372 0	0.003 6
$(7\nu_5^3)^{3e}$	15 ← 14	52 962.719 4	-0.003 2	$(7\nu_5^3)^{3f}$	15 ← 14	52 962.719 4	0.009 4
	16 ← 15	56 493.088 6	-0.011 6		16 ← 15	56 493.088 6	0.001 0
	17 ← 16	60 023.368 0	-0.018 6		17 ← 16	60 023.368 0	-0.006 4
	18 ← 17	63 553.588 0	0.011 8		18 ← 17	63 553.588 0	0.023 3
	19 ← 18	67 083.670 9	0.007 6		19 ← 18	67 083.670 9	0.018 0
	20 ← 19	70 613.630 9	-0.011 3		20 ← 19	70 613.630 9	-0.002 4
	21 ← 20	74 143.505 7	-0.001 4		21 ← 20	74 143.505 7	0.005 4
	22 ← 21	77 673.255 3	0.003 0		22 ← 21	77 673.255 3	0.006 9
	23 ← 22	81 202.887 4	0.015 2		23 ← 22	81 202.887 4	0.015 6
	24 ← 23	84 732.367 0	0.006 0		24 ← 23	84 732.367 0	0.002 1
	25 ← 24	88 261.719 8	0.006 8		25 ← 24	88 261.719 8	-0.002 4
	26 ← 25	91 790.924 4	0.002 0		26 ← 25	91 790.924 4	-0.013 7
	27 ← 26	95 319.981 9	-0.001 8		27 ← 26	95 319.981 9	-0.025 0
	28 ← 27	98 848.891 7	0.000 8		28 ← 27	98 848.891 7	-0.031 4
	29 ← 28	102 377.647 7	0.009 2 *		29 ← 28	102 377.647 7	-0.033 3 *
	30 ← 29	105 906.230 4	0.009 8 *		30 ← 29	105 906.230 4	-0.044 9 *
	31 ← 30	109 434.656 7	0.025 1 *		31 ← 30	109 434.656 7	-0.043 5 *
	32 ← 31	112 962.887 6	0.021 9 *		32 ← 31	112 962.887 6	-0.062 6 *

	33 ← 32	116 490.954 9	0.037 8 *		33 ← 32	116 490.954 9	-0.064 9 *
	34 ← 33	120 018.841 8	0.061 6 *		34 ← 33	120 018.841 8	-0.061 7 *
	35 ← 34	123 546.520 0	0.070 9 *		35 ← 34	123 546.520 0	-0.075 8 *
	36 ← 35	127 074.010 3	0.092 1 *		36 ← 35	127 074.010 3	-0.080 7 *
	37 ← 36	130 601.281 7	0.100 0 *		37 ← 36	130 601.281 7	-0.102 1 *
	38 ← 37	134 128.340 8	0.107 1 *		38 ← 37	134 128.340 8	-0.127 9 *
	39 ← 38	137 655.176 0	0.107 3 *		39 ← 38	137 655.176 0	-0.164 1 *
	40 ← 39	141 181.835 2	0.154 5 *		40 ← 39	141 181.835 2	-0.157 4 *
	41 ← 40	144 708.100 6	0.036 5 *		41 ← 40	144 708.406 6	-0.014 2 *
	46 ← 45	162 336.336 4	-0.012 5		46 ← 45	162 337.013 0	0.006 4
	47 ← 46	165 861.224 8	-0.014 2		47 ← 46	165 861.974 9	-0.000 1
	48 ← 47	169 385.854 9	-0.005 0		48 ← 47	169 386.679 0	-0.002 1
	49 ← 48	172 910.215 3	0.009 4		49 ← 48	172 911.128 3	0.008 5
	50 ← 49	176 434.278 5	0.007 4		50 ← 49	176 435.291 2	0.005 6
	60 ← 59	211 658.204 6	0.003 0		60 ← 59	211 660.767 4	-0.008 4
	61 ← 60	215 178.802 6	0.008 6		61 ← 60	215 181.594 5	0.001 5
	62 ← 61	218 699.049 2	0.013 6		62 ← 61	218 702.072 4	-0.002 2
	63 ← 62	222 218.919 7	-0.000 9		63 ← 62	222 222.219 9	0.004 4
	64 ← 63	225 738.425 0	-0.017 9		64 ← 63	225 742.006 1	-0.004 5
	65 ← 64				65 ← 64	229 261.458 0	0.003 1
$(7\nu_5^5)^{5e}$	15 ← 14	53 132.198 1	0.003 3	$(7\nu_5^5)^{5f}$	15 ← 14	53 132.198 1	0.003 3
	16 ← 15	56 673.848 5	-0.004 9		16 ← 15	56 673.848 5	-0.004 9
	17 ← 16	60 215.409 0	-0.008 6		17 ← 16	60 215.409 0	-0.008 6
	18 ← 17	63 756.895 6	0.014 0		18 ← 17	63 756.895 6	0.014 0
	19 ← 18	67 298.246 7	0.007 2		19 ← 18	67 298.246 7	0.007 2
	20 ← 19	70 839.471 6	-0.013 8		20 ← 19	70 839.471 6	-0.013 8
	21 ← 20	74 380.613 0	-0.000 4		21 ← 20	74 380.613 0	-0.000 4
	22 ← 21	77 921.616 2	-0.001 6		22 ← 21	77 921.616 2	-0.001 6
	23 ← 22	81 462.497 9	0.005 4		23 ← 22	81 462.497 9	0.005 4
	24 ← 23	85 003.239 6	0.007 8		24 ← 23	85 003.239 6	0.007 8
	25 ← 24	88 543.820 1	-0.009 7		25 ← 24	88 543.820 1	-0.009 7
	26 ← 25	92 084.277 4	-0.003 3		26 ← 25	92 084.277 4	-0.003 3
	27 ← 26	95 624.577 4	-0.001 1		27 ← 26	95 624.577 4	-0.001 1
	28 ← 27	99 164.719 7	0.002 2		28 ← 27	99 164.719 7	0.002 2
	29 ← 28	102 704.691 8	-0.000 0		29 ← 28	102 704.691 8	-0.000 0
	30 ← 29	106 244.493 3	-0.002 3		30 ← 29	106 244.493 3	-0.002 3
	31 ← 30	109 784.126 0	0.002 9		31 ← 30	109 784.126 0	0.002 9
	32 ← 31	113 323.558 4	-0.009 9		32 ← 31	113 323.558 4	-0.009 9
	33 ← 32	116 862.817 3	-0.008 3		33 ← 32	116 862.817 3	-0.008 3
	34 ← 33	120 401.893 3	0.004 2		34 ← 33	120 401.893 3	0.004 2
	35 ← 34	123 940.756 5	0.003 5		35 ← 34	123 940.756 5	0.003 5
	36 ← 35	127 479.418 4	0.006 9		36 ← 35	127 479.418 4	0.006 9
	37 ← 36	131 017.861 5	0.002 8		37 ← 36	131 017.861 5	0.002 8
	38 ← 37	134 556.096 2	0.007 2		38 ← 37	134 556.096 2	0.007 2
	39 ← 38	138 094.092 3	-0.004 2		39 ← 38	138 094.092 3	-0.004 2
	40 ← 39	141 631.829 8	-0.045 6 *		40 ← 39	141 631.829 8	-0.045 6 *
	41 ← 40	145 169.432 9	0.012 9		41 ← 40	145 169.432 9	0.012 9
	46 ← 45	162 853.409 5	-0.017 4		46 ← 45	162 853.409 5	-0.017 4
	47 ← 46	166 389.445 1	0.000 3		47 ← 46	166 389.445 1	0.000 3
	48 ← 47	169 925.198 4	0.010 1		48 ← 47	169 925.198 4	0.010 1
	49 ← 48	173 460.651 6	0.000 1		49 ← 48	173 460.651 6	0.000 1
	50 ← 49	176 995.821 1	-0.007 7		50 ← 49	176 995.821 1	-0.007 7
	60 ← 59	212 330.627 0	-0.002 2		60 ← 59	212 330.627 0	-0.002 2
	61 ← 60	215 862.289 5	0.001 7		61 ← 60	215 862.289 5	0.001 7
	62 ← 61	219 393.598 7	0.005 8		62 ← 61	219 393.598 7	0.005 8
	63 ← 62	222 924.538 6	-0.000 1		63 ← 62	222 924.538 6	-0.000 1
	64 ← 63	226 455.126 7	0.006 9		64 ← 63	226 455.126 7	0.006 9
	65 ← 64	229 985.324 7	-0.005 9		65 ← 64	229 985.324 7	-0.005 9

$(7\nu_5^7)^{7e}$

15 ← 14	53 285.487 8	-0.005 9
16 ← 15	56 837.353 1	-0.002 2
17 ← 16	60 389.118 5	-0.000 8
18 ← 17	63 940.804 1	0.024 5
19 ← 18	67 492.346 3	0.016 1
20 ← 19	71 043.763 6	-0.001 3
21 ← 20	74 595.081 9	0.004 2
22 ← 21	78 146.267 5	0.005 0
23 ← 22	81 697.319 3	0.006 1
24 ← 23	85 248.219 8	-0.004 0
25 ← 24	88 798.988 1	-0.000 2
26 ← 25	92 349.598 5	-0.002 0
27 ← 26	95 900.053 0	-0.001 4
28 ← 27	99 450.336 3	-0.007 7
29 ← 28	103 000.456 7	-0.006 5
30 ← 29	106 550.398 0	-0.008 0
31 ← 30	110 100.152 9	-0.013 5
32 ← 31	113 649.722 8	-0.015 6
33 ← 32	117 199.118 1	0.002 2
34 ← 33	120 748.297 9	0.005 0
35 ← 34	124 297.269 2	0.005 7
36 ← 35	127 846.027 6	0.006 1
38 ← 37	134 942.869 1	-0.007 2
39 ← 38	138 490.955 5	-0.005 5
40 ← 39	142 038.806 6	-0.002 7
41 ← 40	145 586.423 5	0.008 3
46 ← 45	163 320.599 2	-0.001 9
47 ← 46	166 866.634 2	0.006 2
48 ← 47	170 412.375 1	0.004 2
49 ← 48	173 957.831 9	0.007 8
50 ← 49	177 502.977 5	-0.004 1
60 ← 59	212 937.003 4	-0.000 5
61 ← 60	216 478.517 7	-0.004 9
62 ← 61	220 019.671 4	-0.004 3
63 ← 62	223 560.597 8	0.140 3 *
64 ← 63	227 100.861 2	-0.000 8

 $(8\nu_5^2)^{2e}$

15 ← 14	53 046.541 7	-0.003 7
16 ← 15	56 582.227 3	-0.014 0
17 ← 16	60 117.774 3	-0.019 4
18 ← 17	63 653.199 9	0.006 4
19 ← 18	67 188.438 8	0.007 2
20 ← 19	70 723.489 2	-0.009 8
21 ← 20	74 258.393 0	0.006 3
22 ← 21	77 793.114 5	0.029 1
23 ← 22	81 327.610 0	0.023 8
24 ← 23	84 861.880 0	0.000 2
25 ← 24	88 395.945 0	-0.012 1
26 ← 25	91 929.796 9	-0.012 1
27 ← 26	95 463.416 2	-0.010 1
28 ← 27	98 996.802 2	0.002 5
29 ← 28	102 529.917 3	-0.002 7
30 ← 29	106 062.778 6	0.000 6
31 ← 30	109 595.365 9	0.001 4
32 ← 31	113 127.662 1	-0.007 9
33 ← 32	116 659.681 6	-0.003 8
34 ← 33	120 191.292 3	-0.109 0 *
35 ← 34	123 722.816 0	0.007 8

 $(7\nu_5^7)^{7f}$

15 ← 14	53 285.487 8	-0.005 9
16 ← 15	56 837.353 1	-0.002 2
17 ← 16	60 389.118 5	-0.000 8
18 ← 17	63 940.804 1	0.024 5
19 ← 18	67 492.346 3	0.016 1
20 ← 19	71 043.763 6	-0.001 3
21 ← 20	74 595.081 9	0.004 2
22 ← 21	78 146.267 5	0.005 0
23 ← 22	81 697.319 3	0.006 1
24 ← 23	85 248.219 8	-0.004 0
25 ← 24	88 798.988 1	-0.000 2
26 ← 25	92 349.598 5	-0.002 0
27 ← 26	95 900.053 0	-0.001 4
28 ← 27	99 450.336 3	-0.007 7
29 ← 28	103 000.456 7	-0.006 5
30 ← 29	106 550.398 0	-0.008 0
31 ← 30	110 100.152 9	-0.013 5
32 ← 31	113 649.722 8	-0.015 6
33 ← 32	117 199.118 1	0.002 2
34 ← 33	120 748.297 9	0.005 0
35 ← 34	124 297.269 2	0.005 7
36 ← 35	127 846.027 6	0.006 1
38 ← 37	134 942.869 1	-0.007 2
39 ← 38	138 490.955 5	-0.005 5
40 ← 39	142 038.806 6	-0.002 7
41 ← 40	145 586.423 5	0.008 3
46 ← 45	163 320.599 2	-0.001 9
47 ← 46	166 866.634 2	0.006 2
48 ← 47	170 412.375 1	0.004 2
49 ← 48	173 957.831 9	0.007 8
50 ← 49	177 502.977 5	-0.004 1
60 ← 59	212 937.003 4	-0.000 5
61 ← 60	216 478.517 7	-0.004 9
62 ← 61	220 019.671 4	-0.004 3
63 ← 62	223 560.597 8	0.140 3 *
64 ← 63	227 100.861 2	-0.000 8

 $(8\nu_5^2)^{2f}$

15 ← 14	53 049.065 3	0.005 5
16 ← 15	56 585.293 1	-0.005 5
17 ← 16	60 121.456 9	-0.009 6
18 ← 17	63 657.574 2	0.015 1
19 ← 18	67 193.582 9	0.011 0
20 ← 19	70 729.506 1	0.005 8
21 ← 20	74 265.359 6	0.019 6
22 ← 21	77 801.090 4	0.004 0
23 ← 22	81 336.742 6	0.007 6
24 ← 23	84 872.260 4	-0.020 8
25 ← 24	88 407.708 0	-0.012 4
26 ← 25	91 943.025 9	-0.022 3
27 ← 26	95 478.254 6	-0.005 3
28 ← 27	99 013.346 2	-0.004 8
29 ← 28	102 548.315 1	-0.001 8
30 ← 29	106 083.150 0	-0.002 9
31 ← 30	109 617.861 0	0.006 6
32 ← 31	113 152.408 3	-0.008 6
33 ← 32	116 686.826 2	-0.009 3
34 ← 33	120 221.113 2	0.007 5
35 ← 34	123 755.233 4	0.010 6

$(8\nu_5^4)^{4e}$	36 ← 35	127 253.897 8	0.000 9	$(8\nu_5^4)^{4f}$	36 ← 35	127 289.191 5	0.009 5
	37 ← 36	130 784.666 1	0.008 3		37 ← 36	130 822.985 1	0.006 5
	38 ← 37	134 315.086 6	0.004 9		38 ← 37	134 356.627 2	0.019 4
	39 ← 38	137 845.169 4	0.010 5		39 ← 38	137 890.063 7	-0.001 3
	40 ← 39	141 374.885 1	0.005 2		40 ← 39	141 423.342 3	-0.003 0
	41 ← 40	144 904.226 6	-0.008 8		41 ← 40	144 956.427 1	-0.016 9
	46 ← 45	162 545.177 6	-0.014 4		46 ← 45		
	47 ← 46	166 072.137 1	-0.014 5		47 ← 46	166 150.834 5	-0.114 2 *
	48 ← 47	169 598.669 1	-0.008 9		48 ← 47	169 682.486 2	-0.153 1 *
	49 ← 48	173 124.770 3	0.009 0		49 ← 48	173 213.906 0	-0.202 9 *
	50 ← 49	176 650.401 7	0.010 0		50 ← 49	176 745.110 0	-0.242 6 *
	60 ← 59	211 879.627 1	0.030 3		60 ← 59	212 042.403 9	-1.841 6 *
	61 ← 60	215 399.604 5	0.019 1		61 ← 60	215 570.478 5	-2.187 9 *
	62 ← 61	218 919.007 7	0.007 6		62 ← 61	219 098.207 6	-2.591 6 *
	63 ← 62	222 437.789 3	-0.041 1		63 ← 62	222 625.578 5	-3.060 0 *
$(8\nu_5^6)^{6e}$	64 ← 63	225 955.995 5	-0.070 4 *	$(8\nu_5^6)^{6f}$	64 ← 63	226 152.556 5	-3.622 5 *
	65 ← 64	229 473.924 1	0.227 9 *		65 ← 64	229 679.187 2	-4.228 0 *
	15 ← 14	53 192.801 6	0.032 3		15 ← 14	53 192.801 6	0.032 3
	16 ← 15	56 738.473 6	0.000 4		16 ← 15	56 738.473 6	0.000 4
	17 ← 16	60 284.094 1	0.010 1 *		17 ← 16	60 284.094 1	0.010 1 *
	18 ← 17	63 829.587 0	-0.009 1 *		18 ← 17	63 829.587 0	-0.009 1 *
	19 ← 18	67 374.961 8	-0.041 7 *		19 ← 18	67 374.961 8	-0.041 7 *
	20 ← 19	70 920.270 5	-0.030 0 *		20 ← 19	70 920.270 5	-0.030 0 *
	21 ← 20	74 465.462 4	-0.018 8 *		21 ← 20	74 465.462 4	-0.018 8 *
	22 ← 21	78 010.533 6	-0.006 4		22 ← 21	78 010.533 6	-0.006 4
	23 ← 22	81 555.468 8	-0.002 2		23 ← 22	81 555.468 8	-0.002 2
	24 ← 23	85 100.257 0	-0.011 4		24 ← 23	85 100.257 0	-0.011 4
	25 ← 24	88 644.915 2	-0.011 3		25 ← 24	88 644.915 2	-0.011 3
	26 ← 25	92 189.432 3	-0.007 0		26 ← 25	92 189.432 3	-0.007 0
	27 ← 26	95 733.802 3	0.001 0		27 ← 26	95 733.802 3	0.001 0
	28 ← 27	99 278.008 7	0.002 2		28 ← 27	99 278.008 7	0.002 2
	29 ← 28	102 822.049 4	0.000 1		29 ← 28	102 822.049 4	0.000 1
	30 ← 29	106 365.919 4	-0.004 4		30 ← 29	106 365.919 4	-0.004 4
	31 ← 30	109 909.637 8	0.013 5		31 ← 30	109 909.637 8	0.013 5
	32 ← 31	113 453.132 6	-0.012 5		32 ← 31	113 453.132 6	-0.012 5
	33 ← 32	116 996.471 5	-0.008 7		33 ← 32	116 996.471 5	-0.008 7
	34 ← 33	120 539.631 0	0.006 9		34 ← 33	120 539.631 0	0.006 9
	35 ← 34	124 082.574 8	0.003 8		35 ← 34	124 082.574 8	0.003 8
	36 ← 35	127 625.323 4	0.008 4		36 ← 35	127 625.323 4	0.008 4
	37 ← 36	131 167.841 7	-0.008 9		37 ← 36	131 167.841 7	-0.008 9
	38 ← 37	134 710.181 2	0.009 4		38 ← 37	134 710.181 2	0.009 4
	39 ← 38	138 252.265 4	-0.007 7		39 ← 38	138 252.265 4	-0.007 7
	40 ← 39	141 794.155 2	0.006 6		40 ← 39	141 794.155 2	0.006 6
	41 ← 40	145 335.802 6	0.010 0		41 ← 40	145 335.802 6	0.010 0
	46 ← 45	163 040.339 8	-0.001 2		46 ← 45	163 040.339 8	-0.001 2
	47 ← 46	166 580.470 5	-0.005 8		47 ← 46	166 580.470 5	-0.005 8
	48 ← 47	170 120.349 3	0.009 0		48 ← 47	170 120.349 3	0.009 0
	49 ← 48	173 659.926 6	-0.000 6		49 ← 48	173 659.926 6	-0.000 6
	50 ← 49	177 199.223 4	-0.007 9		50 ← 49	177 199.223 4	-0.007 9
	60 ← 59	212 575.479 7	0.003 1		60 ← 59	212 575.479 7	0.003 1
	61 ← 60	216 111.290 9	-0.006 6		61 ← 60	216 111.290 9	-0.006 6
	62 ← 61	219 646.759 6	-0.008 4		62 ← 61	219 646.759 6	-0.008 4
	63 ← 62	223 181.885 9	0.003 3		63 ← 62	223 181.885 9	0.003 3
	64 ← 63	226 716.644 1	0.008 5		64 ← 63	226 716.644 1	0.008 5
$(8\nu_5^6)^{6e}$	15 ← 14	53 342.640 9	-0.000 3	$(8\nu_5^6)^{6f}$	15 ← 14	53 342.640 9	-0.000 3
	16 ← 15	56 898.342 3	0.021 3		16 ← 15	56 898.342 3	0.021 3
	17 ← 16	60 453.901 4	-0.003 3		17 ← 16	60 453.901 4	-0.003 3

	18 ← 17	64 009.401 7	0.015 3		18 ← 17	64 009.401 7	0.015 3
	19 ← 18	67 564.769 1	0.008 9		19 ← 18	67 564.769 1	0.008 9
	20 ← 19	71 120.016 4	-0.003 6		20 ← 19	71 120.016 4	-0.003 6
	21 ← 20	74 675.158 5	-0.001 3		21 ← 20	74 675.158 5	-0.001 3
	22 ← 21	78 230.174 1	0.000 3		22 ← 21	78 230.174 1	0.000 3
	23 ← 22	81 785.063 3	0.007 4		23 ← 22	81 785.063 3	0.007 4
	24 ← 23	85 339.803 9	0.003 8		24 ← 23	85 339.803 9	0.003 8
	25 ← 24	88 894.404 4	0.003 8		25 ← 24	88 894.404 4	0.003 8
	26 ← 25	92 448.847 2	-0.004 1		26 ← 25	92 448.847 2	-0.004 1
	27 ← 26	96 003.142 5	-0.003 8		27 ← 26	96 003.142 5	-0.003 8
	28 ← 27	99 557.268 8	-0.010 9		28 ← 27	99 557.268 8	-0.010 9
	29 ← 28	103 111.240 5	-0.005 0		29 ← 28	103 111.240 5	-0.005 0
	30 ← 29	106 665.031 0	-0.006 8		30 ← 29	106 665.031 0	-0.006 8
	31 ← 30	110 218.635 9	-0.014 8		31 ← 30	110 218.635 9	-0.014 8
	32 ← 31	113 772.064 6	-0.013 5		32 ← 31	113 772.064 6	-0.013 5
	33 ← 32	117 325.315 6	0.001 3		33 ← 32	117 325.315 6	0.001 3
	34 ← 33	120 878.351 4	-0.001 8		34 ← 33	120 878.351 4	-0.001 8
	35 ← 34	124 431.184 6	-0.004 5		35 ← 34	124 431.184 6	-0.004 5
	36 ← 35	127 983.813 4	-0.002 5		36 ← 35	127 983.813 4	-0.002 5
	37 ← 36	131 536.230 4	0.002 6		37 ← 36	131 536.230 4	0.002 6
	38 ← 37	135 088.421 6	0.002 7		38 ← 37	135 088.421 6	0.002 7
	39 ← 38	138 640.386 6	0.003 3		39 ← 38	138 640.386 6	0.003 3
	40 ← 39	142 192.119 3	0.004 1		40 ← 39	142 192.119 3	0.004 1
	41 ← 40	145 743.619 9	0.011 3		41 ← 40	145 743.619 9	0.011 3
	48 ← 47	170 596.908 4	0.013 3		48 ← 47	170 596.908 4	0.013 3
	49 ← 48	174 146.243 3	-0.027 4		49 ← 48	174 146.243 3	-0.027 4
	50 ← 49	177 695.373 8	0.018 4		50 ← 49	177 695.373 8	0.018 4
	60 ← 59	213 168.927 2	-0.005 9		60 ← 59	213 168.927 2	-0.005 9
	61 ← 60	216 714.441 4	0.003 6		61 ← 60	216 714.441 4	0.003 6
	62 ← 61	220 259.586 3	0.003 6		62 ← 61	220 259.586 3	0.003 6
	63 ← 62	223 804.355 7	-0.006 4		63 ← 62	223 804.355 7	-0.006 4
	64 ← 63	227 348.766 8	-0.003 7		64 ← 63	227 348.766 8	-0.003 7
$(8\nu_5^8)^{8e}$				$(8\nu_5^8)^{8f}$			
	15 ← 14	53 479.893 3	-0.004 9		15 ← 14	53 479.893 3	-0.004 9
	16 ← 15	57 044.717 2	0.003 7		16 ← 15	57 044.717 2	0.003 7
	17 ← 16	60 609.421 3	-0.008 6		17 ← 16	60 609.421 3	-0.008 6
	18 ← 17	64 174.052 9	0.011 7		18 ← 17	64 174.052 9	0.011 7
	19 ← 18	67 738.559 3	0.017 9		19 ← 18	67 738.559 3	0.017 9
	20 ← 19	71 302.937 7	0.013 5		20 ← 19	71 302.937 7	0.013 5
	21 ← 20	74 867.187 8	0.004 4		21 ← 20	74 867.187 8	0.004 4
	22 ← 21	78 431.323 2	0.010 3		22 ← 21	78 431.323 2	0.010 3
	23 ← 22	81 995.314 8	0.008 1		23 ← 22	81 995.314 8	0.008 1
	24 ← 23	85 559.157 7	-0.000 7		24 ← 23	85 559.157 7	-0.000 7
	25 ← 24	89 122.855 6	-0.006 4		25 ← 24	89 122.855 6	-0.006 4
	26 ← 25	92 686.409 7	-0.001 7		26 ← 25	92 686.409 7	-0.001 7
	27 ← 26	96 249.799 8	-0.000 6		27 ← 26	96 249.799 8	-0.000 6
	28 ← 27	99 813.009 9	-0.013 0		28 ← 27	99 813.009 9	-0.013 0
	29 ← 28	103 376.069 9	-0.002 9		29 ← 28	103 376.069 9	-0.002 9
	30 ← 29	106 938.933 0	-0.011 0		30 ← 29	106 938.933 0	-0.011 0
	31 ← 30	110 501.613 1	-0.017 1		31 ← 30	110 501.613 1	-0.017 1
	32 ← 31	114 064.115 7	-0.009 9		32 ← 31	114 064.115 7	-0.009 9
	33 ← 32	117 626.426 4	0.002 6		33 ← 32	117 626.426 4	0.002 6
	34 ← 33	121 188.515 2	-0.003 8		34 ← 33	121 188.515 2	-0.003 8
	35 ← 34	124 750.399 3	-0.005 6		35 ← 34	124 750.399 3	-0.005 6
	36 ← 35	128 312.078 1	0.002 7		36 ← 35	128 312.078 1	0.002 7
	37 ← 36	131 873.523 6	-0.001 0		37 ← 36	131 873.523 6	-0.001 0
	38 ← 37	135 434.753 1	0.006 8		38 ← 37	135 434.753 1	0.006 8
	39 ← 38	138 995.742 4	0.007 9		39 ← 38	138 995.742 4	0.007 9
	40 ← 39	142 556.479 3	-0.003 8		40 ← 39	142 556.479 3	-0.003 8

	41 ← 40	146 116.993 4	0.007 4		41 ← 40	146 116.993 4	0.007 4
	45 ← 44	160 356.410 5	-0.010 3		45 ← 44	160 356.410 5	-0.010 3
	46 ← 45	163 915.612 8	0.007 7		46 ← 45	163 915.612 8	0.007 7
	47 ← 46	167 474.504 1	-0.003 6		47 ← 46	167 474.504 1	-0.003 6
	48 ← 47	171 033.123 1	0.000 6		48 ← 47	171 033.123 1	0.000 6
	49 ← 48	174 591.447 6	0.004 1		49 ← 48	174 591.447 6	0.004 1
	50 ← 49	178 149.472 6	0.007 8		50 ← 49	178 149.472 6	0.007 8
	59 ← 58	210 157.184 9	-0.001 7		59 ← 58	210 157.184 9	-0.001 7
	60 ← 59	213 711.883 6	-0.000 2		60 ← 59	213 711.883 6	-0.000 2
	61 ← 60	217 266.441 9	0.225 7 *		61 ← 60	217 266.441 9	0.225 7 *
$(9\nu_5^3)^{3e}$	62 ← 61	220 820.176 2	-0.001 6	$(9\nu_5^3)^{3f}$	62 ← 61	220 820.176 2	-0.001 6
	63 ← 62	224 373.760 8	-0.002 0		63 ← 62	224 373.760 8	-0.002 0
	64 ← 63	227 926.959 4	-0.005 9		64 ← 63	227 926.959 4	-0.005 9
	15 ← 14	53 275.871 5	-0.025 0		15 ← 14	53 275.871 5	-0.005 8
	16 ← 15	56 827.103 7	-0.012 4		16 ← 15	56 827.103 7	0.003 9
	17 ← 16	60 378.229 6	-0.007 9		17 ← 16	60 378.229 6	0.004 5
	18 ← 17	63 929.273 1	0.018 7		18 ← 17	63 929.273 1	0.025 7
	19 ← 18	67 480.165 0	0.004 4		19 ← 18	67 480.165 0	0.004 4
	20 ← 19	71 030.952 8	0.002 9		20 ← 19	71 030.952 8	-0.006 0
	21 ← 20	74 581.632 7	0.016 6		21 ← 20	74 581.632 7	-0.003 2
	22 ← 21	78 132.165 7	0.012 8		22 ← 21	78 132.165 7	-0.020 3
	23 ← 22	81 682.584 6	0.030 6 *		23 ← 22	81 682.584 6	-0.018 6 *
	24 ← 23	85 232.849 7	0.036 4 *		24 ← 23	85 232.849 7	-0.031 8 *
	25 ← 24	88 782.995 3	0.071 0 *		25 ← 24	88 782.995 3	-0.019 8 *
	26 ← 25	92 332.849 0	-0.031 8 *		26 ← 25	92 332.849 0	-0.149 1 *
	27 ← 26	95 882.722 4	0.046 0 *		27 ← 26	95 882.722 4	-0.102 1 *
	28 ← 27	99 432.364 4	0.059 6 *		28 ← 27	99 432.364 4	-0.124 2 *
	29 ← 28	102 981.855 2	0.095 5 *		29 ← 28	102 981.855 2	-0.129 2 *
	30 ← 29	106 531.143 2	0.108 6 *		30 ← 29	106 531.143 2	-0.163 0 *
	31 ← 30	110 080.283 0	0.159 9 *		31 ← 30	110 080.283 0	-0.165 2 *
	32 ← 31	113 629.204 9	0.186 1 *		32 ← 31	113 629.204 9	-0.199 7 *
	33 ← 32	117 177.670 5	-0.044 6 *		33 ← 32	117 178.197 5	0.027 9 *
	35 ← 34	124 274.447 0	-0.037 1 *		35 ← 34	124 275.107 2	0.004 7 *
	36 ← 35	127 822.520 5	-0.023 0		36 ← 35	127 823.250 6	-0.008 5
	37 ← 36	131 370.363 9	-0.013 7		37 ← 36	131 371.197 6	-0.003 9
	38 ← 37	134 917.983 8	0.004 2		38 ← 37	134 918.922 9	-0.001 2
	39 ← 38	138 465.350 6	0.007 7		39 ← 38	138 466.427 2	0.005 9
	40 ← 39	142 012.461 3	0.000 5		40 ← 39	142 013.691 9	0.004 4
	41 ← 40	145 559.326 9	0.000 3		41 ← 40	145 560.723 2	0.006 1
	46 ← 45	163 289.643 1	0.007 2		46 ← 45	163 292.126 3	0.002 6
$(9\nu_5^5)^{5e}$	47 ← 46	166 834.845 9	0.000 4	$(9\nu_5^5)^{5f}$	47 ← 46	166 837.613 8	-0.004 8
	48 ← 47	170 379.764 0	0.009 3		48 ← 47	170 382.845 0	0.006 2
	49 ← 48	173 924.351 5	-0.004 9		49 ← 48	173 927.771 7	-0.007 3
	50 ← 49	177 468.646 5	0.003 0		50 ← 49	177 472.502 2	0.068 3 *
	60 ← 59	212 892.566 5	-0.020 1		60 ← 59	212 902.146 8	-0.004 5
	61 ← 60	216 432.902 6	-0.018 3		61 ← 60	216 443.348 5	0.019 9
	62 ← 61	219 972.925 9	0.076 6 *		62 ← 61	219 984.159 9	-0.000 1
	63 ← 62	223 512.270 6	-0.092 8 *		63 ← 62	223 524.628 5	-0.012 0
	64 ← 63	227 051.475 2	0.020 1		64 ← 63	227 064.648 1	-0.117 5 *
	15 ← 14	53 409.798 2	0.007 2		15 ← 14	53 409.798 2	0.007 2
	16 ← 15	56 969.946 6	-0.003 6		16 ← 15	56 969.946 6	-0.003 6
	17 ← 16	60 530.003 6	-0.009 9		17 ← 16	60 530.003 6	-0.009 9
	18 ← 17	64 090.028 3	0.053 7 *		18 ← 17	64 090.028 3	0.053 7 *
	19 ← 18	67 649.843 5	0.016 0		19 ← 18	67 649.843 5	0.016 0
	20 ← 19	71 209.560 5	-0.005 5		20 ← 19	71 209.560 5	-0.005 5
	21 ← 20	74 769.175 9	-0.007 8		21 ← 20	74 769.175 9	-0.007 8
	22 ← 21	78 328.672 0	-0.002 6		22 ← 21	78 328.672 0	-0.002 6

$(9\nu_5^7)^{7e}$	23 \leftarrow 22	81 888.038 7	0.006 5
	24 \leftarrow 23	85 447.254 8	0.004 4
	25 \leftarrow 24	89 006.314 9	-0.007 8
	26 \leftarrow 25	92 565.245 0	0.002 3
	27 \leftarrow 26	96 124.005 5	0.001 4
	28 \leftarrow 27	99 682.602 1	0.001 7
	29 \leftarrow 28	103 241.023 2	-0.001 9
	30 \leftarrow 29	106 799.252 4	-0.019 3 *
	31 \leftarrow 30	110 357.283 1	-0.050 4 *
	32 \leftarrow 31	113 915.095 5	-0.108 5 *
	33 \leftarrow 32	117 472.662 2	-0.214 2 *
	34 \leftarrow 33	121 029.874 2	-0.469 9 *
	35 \leftarrow 34	124 586.530 6	-1.069 7 *
	36 \leftarrow 35	128 141.763 4	-2.874 8 *
	37 \leftarrow 36	131 688.353 0	13.097 8 *
$(9\nu_5^9)^{9e}$	15 \leftarrow 14	53 545.394 0	-0.000 5
	16 \leftarrow 15	57 114.589 7	0.007 6
	17 \leftarrow 16	60 683.658 0	-0.013 9
	18 \leftarrow 17	64 252.679 5	0.021 6
	19 \leftarrow 18	67 821.543 2	0.009 2
	20 \leftarrow 19	71 390.293 9	-0.000 1
	21 \leftarrow 20	74 958.932 3	0.000 4
	22 \leftarrow 21	78 527.451 1	0.009 5
	23 \leftarrow 22	82 095.824 5	0.007 5
	24 \leftarrow 23	85 664.050 6	-0.001 4
	25 \leftarrow 24	89 232.133 8	-0.006 9
	26 \leftarrow 25	92 800.071 8	-0.005 0
	27 \leftarrow 26	96 367.859 0	0.004 6
	28 \leftarrow 27	99 935.454 1	-0.013 3
	29 \leftarrow 28	103 502.906 8	-0.002 9
	30 \leftarrow 29	107 070.164 8	-0.010 5
	31 \leftarrow 30	110 637.248 8	-0.009 3
	33 \leftarrow 32	117 770.853 6	0.002 2
	34 \leftarrow 33	121 337.346 9	-0.002 8
	35 \leftarrow 34	124 903.639 2	-0.002 0
	36 \leftarrow 35	128 469.723 6	0.003 8
	37 \leftarrow 36	132 035.581 3	0.001 8
	38 \leftarrow 37	135 601.218 1	0.003 9
	39 \leftarrow 38	139 166.613 7	-0.004 4
	40 \leftarrow 39	142 731.794 6	0.009 6
	41 \leftarrow 40	146 296.702 1	-0.007 0
	45 \leftarrow 44	160 553.847 2	-0.009 9
	46 \leftarrow 45	164 117.487 9	0.010 8
	47 \leftarrow 46	167 680.814 6	-0.004 0
	48 \leftarrow 47	171 243.884 3	0.008 9
	49 \leftarrow 48	174 806.641 9	0.000 1
	50 \leftarrow 49	178 369.113 0	0.001 3
	59 \leftarrow 58	210 417.022 7	-0.006 5
	60 \leftarrow 59	213 976.219 6	0.008 4
	61 \leftarrow 60	217 535.031 8	-0.000 5
	62 \leftarrow 61	221 093.483 9	-0.002 7
	63 \leftarrow 62	224 651.572 4	0.004 1
	64 \leftarrow 63	228 209.262 4	-0.009 3
$(9\nu_5^9)^{9f}$	15 \leftarrow 14	53 670.390 6	-0.001 7
	16 \leftarrow 15	57 247.891 7	-0.006 8
	17 \leftarrow 16	60 825.320 5	0.016 3
	18 \leftarrow 17	64 402.619 9	0.017 0
	23 \leftarrow 22	81 888.038 7	0.006 5
	24 \leftarrow 23	85 447.254 8	0.004 4
	25 \leftarrow 24	89 006.314 9	-0.007 8
	26 \leftarrow 25	92 565.245 0	0.002 3
	27 \leftarrow 26	96 124.005 5	0.001 4
	28 \leftarrow 27	99 682.602 1	0.001 7
	29 \leftarrow 28	103 241.023 2	-0.001 9
	30 \leftarrow 29	106 799.252 4	-0.019 3 *
	31 \leftarrow 30	110 357.283 1	-0.050 4 *
	32 \leftarrow 31	113 915.095 5	-0.108 5 *
	33 \leftarrow 32	117 472.662 2	-0.214 2 *
	34 \leftarrow 33	121 029.874 2	-0.469 9 *
	35 \leftarrow 34	124 586.530 6	-1.069 7 *
	36 \leftarrow 35	128 141.763 4	-2.874 8 *
	37 \leftarrow 36	131 688.353 0	13.097 8 *
	15 \leftarrow 14	53 545.394 0	-0.000 5
	16 \leftarrow 15	57 114.589 7	0.007 6
	17 \leftarrow 16	60 683.658 0	-0.013 9
	18 \leftarrow 17	64 252.679 5	0.021 6
	19 \leftarrow 18	67 821.543 2	0.009 2
	20 \leftarrow 19	71 390.293 9	-0.000 1
	21 \leftarrow 20	74 958.932 3	0.000 4
	22 \leftarrow 21	78 527.451 1	0.009 5
	23 \leftarrow 22	82 095.824 5	0.007 5
	24 \leftarrow 23	85 664.050 6	-0.001 4
	25 \leftarrow 24	89 232.133 8	-0.006 9
	26 \leftarrow 25	92 800.071 8	-0.005 0
	27 \leftarrow 26	96 367.859 0	0.004 6
	28 \leftarrow 27	99 935.454 1	-0.013 3
	29 \leftarrow 28	103 502.906 8	-0.002 9
	30 \leftarrow 29	107 070.164 8	-0.010 5
	31 \leftarrow 30	110 637.248 8	-0.009 3
	33 \leftarrow 32	117 770.853 6	0.002 2
	34 \leftarrow 33	121 337.346 9	-0.002 8
	35 \leftarrow 34	124 903.639 2	-0.002 0
	36 \leftarrow 35	128 469.723 6	0.003 8
	37 \leftarrow 36	132 035.581 3	0.001 8
	38 \leftarrow 37	135 601.218 1	0.003 9
	39 \leftarrow 38	139 166.613 7	-0.004 4
	40 \leftarrow 39	142 731.794 6	0.009 6
	41 \leftarrow 40	146 296.702 1	-0.007 0
	45 \leftarrow 44	160 553.847 2	-0.009 9
	46 \leftarrow 45	164 117.487 9	0.010 8
	47 \leftarrow 46	167 680.814 6	-0.004 0
	48 \leftarrow 47	171 243.884 3	0.008 9
	49 \leftarrow 48	174 806.641 9	0.000 1
	50 \leftarrow 49	178 369.113 0	0.001 3
	59 \leftarrow 58	210 417.022 7	-0.006 5
	60 \leftarrow 59	213 976.219 6	0.008 4
	61 \leftarrow 60	217 535.031 8	-0.000 5
	62 \leftarrow 61	221 093.483 9	-0.002 7
	63 \leftarrow 62	224 651.572 4	0.004 1
	64 \leftarrow 63	228 209.262 4	-0.009 3
	15 \leftarrow 14	53 670.390 6	-0.001 7
	16 \leftarrow 15	57 247.891 7	-0.006 8
	17 \leftarrow 16	60 825.320 5	0.016 3
	18 \leftarrow 17	64 402.619 9	0.017 0

	19 ← 18	67 979.793 9	0.005 3		19 ← 18	67 979.793 9	0.005 3
	20 ← 19	71 556.849 9	-0.005 0		20 ← 19	71 556.849 9	-0.005 0
	21 ← 20	75 133.804 9	0.009 4		21 ← 20	75 133.804 9	0.009 4
	22 ← 21	78 710.613 9	0.009 7		22 ← 21	78 710.613 9	0.009 7
	23 ← 22	82 287.285 4	0.010 6		23 ← 22	82 287.285 4	0.010 6
	24 ← 23	85 863.800 4	-0.000 5		24 ← 23	85 863.800 4	-0.000 5
	25 ← 24	89 440.170 2	-0.006 2		25 ← 24	89 440.170 2	-0.006 2
	26 ← 25	93 016.393 3	-0.001 8		26 ← 25	93 016.393 3	-0.001 8
	27 ← 26	96 592.453 1	0.002 6		27 ← 26	96 592.453 1	0.002 6
	28 ← 27	100 168.331 9	-0.004 8		28 ← 27	100 168.331 9	-0.004 8
	29 ← 28	103 744.039 1	-0.008 1		29 ← 28	103 744.039 1	-0.008 1
	30 ← 29	107 319.560 8	-0.015 1		30 ← 29	107 319.560 8	-0.015 1
	31 ← 30	110 894.903 5	-0.013 1		31 ← 30	110 894.903 5	-0.013 1
	32 ← 31	114 470.050 3	-0.012 8		32 ← 31	114 470.050 3	-0.012 8
	33 ← 32	118 045.013 8	0.004 7		33 ← 32	118 045.013 8	0.004 7
	34 ← 33	121 619.743 8	-0.004 6		34 ← 33	121 619.743 8	-0.004 6
	35 ← 34	125 194.270 5	-0.004 4		35 ← 34	125 194.270 5	-0.004 4
	36 ← 35	128 768.587 5	0.005 1		36 ← 35	128 768.587 5	0.005 1
	37 ← 36	132 342.666 6	0.002 0		37 ← 36	132 342.666 6	0.002 0
	38 ← 37	135 916.512 0	-0.003 5		38 ← 37	135 916.512 0	-0.003 5
	39 ← 38	139 490.128 6	-0.000 1		39 ← 38	139 490.128 6	-0.000 1
	40 ← 39	143 063.502 5	0.004 2		40 ← 39	143 063.502 5	0.004 2
	41 ← 40	146 636.626 6	0.008 7		41 ← 40	146 636.626 6	0.008 7
	45 ← 44	160 926.456 9	-0.017 8		45 ← 44	160 926.456 9	-0.017 8
	46 ← 45	164 498.252 9	0.000 1		46 ← 45	164 498.252 9	0.000 1
	47 ← 46	168 069.752 3	0.008 2		47 ← 46	168 069.752 3	0.008 2
	48 ← 47	171 640.943 6	0.000 8		48 ← 47	171 640.943 6	0.000 8
	49 ← 48	175 211.847 5	0.005 0		49 ← 48	175 211.847 5	0.005 0
	50 ← 49	178 782.449 9	0.012 7		50 ← 49	178 782.449 9	0.012 7
	59 ← 58	210 903.047 6	-0.018 3		59 ← 58	210 903.047 6	-0.018 3
	60 ← 59	214 470.284 9	0.006 9		60 ← 59	214 470.284 9	0.006 9
	61 ← 60	218 037.111 1	-0.007 6		61 ← 60	218 037.111 1	-0.007 6
	62 ← 61	221 603.585 6	0.003 4		62 ← 61	221 603.585 6	0.003 4
	63 ← 62	225 169.657 7	-0.004 7		63 ← 62	225 169.657 7	-0.004 7
	64 ← 63	228 735.351 8	-0.001 5		64 ← 63	228 735.351 8	-0.001 5
$(10\nu_5^4)^{4e}$	19 ← 18	67 752.119 2	-1.480 6 *	$(10\nu_5^4)^{4f}$	19 ← 18	67 752.119 2	-1.480 6 *
	20 ← 19	71 318.102 6	-0.676 6 *		20 ← 19	71 318.102 6	-0.676 6 *
	21 ← 20	74 883.491 1	-0.344 4 *		21 ← 20	74 883.491 1	-0.344 4 *
	22 ← 21	78 448.577 9	-0.184 5 *		22 ← 21	78 448.577 9	-0.184 5 *
	23 ← 22	82 013.442 6	-0.111 1 *		23 ← 22	82 013.442 6	-0.111 1 *
	24 ← 23	85 578.132 8	-0.070 5 *		24 ← 23	85 578.132 8	-0.070 5 *
	25 ← 24	89 142.658 4	-0.046 4 *		25 ← 24	89 142.658 4	-0.046 4 *
	26 ← 25	92 707.024 2	-0.027 9		26 ← 25	92 707.024 2	-0.027 9
	27 ← 26	96 271.237 6	-0.001 3		27 ← 26	96 271.237 6	-0.001 3
	28 ← 27	99 835.256 3	-0.002 8		28 ← 27	99 835.256 3	-0.002 8
	29 ← 28	103 399.113 9	0.007 7		29 ← 28	103 399.113 9	0.007 7
	30 ← 29	106 962.779 6	0.005 4		30 ← 29	106 962.779 6	0.005 4
	31 ← 30	110 526.261 8	0.005 1		31 ← 30	110 526.261 8	0.005 1
	32 ← 31	114 089.552 6	0.005 2		32 ← 31	114 089.552 6	0.005 2
	33 ← 32	117 652.658 7	0.018 6		33 ← 32	117 652.658 7	0.018 6
	34 ← 33	121 215.551 5	0.023 0		34 ← 33	121 215.551 5	0.023 0
	35 ← 34	124 778.221 2	0.014 9		35 ← 34	124 778.221 2	0.014 9
	36 ← 35	128 340.631 3	-0.035 8		36 ← 35	128 340.631 3	-0.035 8
	38 ← 37	135 464.904 7	-0.008 0		38 ← 37	135 464.904 7	-0.008 0
	39 ← 38	139 026.678 1	-0.006 6		39 ← 38	139 026.678 1	-0.006 6
	40 ← 39	142 588.217 9	0.003 4		40 ← 39	142 588.217 9	0.003 4
	41 ← 40	146 149.491 0	-0.004 6		41 ← 40	146 149.491 0	-0.004 6
	45 ← 44	160 392.003 3	-0.002 5		45 ← 44	160 392.003 3	-0.002 5

$46 \leftarrow 45$	163 951.953 0	0.005 3
$47 \leftarrow 46$	167 511.594 0	-0.008 6
$48 \leftarrow 47$	171 070.962 7	-0.001 2
$49 \leftarrow 48$	174 630.038 9	0.013 7
$50 \leftarrow 49$	178 188.775 4	-0.004 6

 $(10\nu_5^6)^{6e}$

$15 \leftarrow 14$	53 605.445 4	0.001 2
$16 \leftarrow 15$	57 178.576 2	0.017 2
$17 \leftarrow 16$	60 751.556 2	-0.004 2
$18 \leftarrow 17$	64 324.448 8	0.007 7
$19 \leftarrow 18$	67 897.204 2	0.010 4
$20 \leftarrow 19$	71 469.805 7	-0.005 1
$22 \leftarrow 21$	78 614.607 3	-0.000 9
$23 \leftarrow 22$	82 186.774 6	0.001 2
$24 \leftarrow 23$	85 758.765 9	-0.006 8
$25 \leftarrow 24$	89 330.586 6	-0.011 8
$26 \leftarrow 25$	92 902.236 5	-0.006 1
$27 \leftarrow 26$	96 473.697 0	-0.000 6
$28 \leftarrow 27$	100 044.946 7	-0.008 7
$29 \leftarrow 28$	103 616.004 8	-0.003 0
$30 \leftarrow 29$	107 186.842 2	-0.004 8
$31 \leftarrow 30$	110 757.458 1	-0.006 5
$32 \leftarrow 31$	114 327.845 4	-0.007 0
$33 \leftarrow 32$	117 898.012 2	0.010 1
$34 \leftarrow 33$	121 467.913 4	0.008 1
$35 \leftarrow 34$	125 037.570 1	0.016 8
$36 \leftarrow 35$	128 606.942 7	0.005 1
$37 \leftarrow 36$	132 176.046 4	-0.003 1
$39 \leftarrow 38$	139 313.449 9	0.029 3
$40 \leftarrow 39$	142 881.628 5	-0.033 4
$41 \leftarrow 40$	146 449.558 8	-0.036 0 *
$45 \leftarrow 44$	160 717.822 8	-0.233 7 *
$46 \leftarrow 45$	164 284.009 5	-0.297 2 *
$47 \leftarrow 46$	167 849.814 0	-0.377 3 *
$48 \leftarrow 47$	171 415.216 7	-0.483 7 *
$49 \leftarrow 48$	174 980.190 6	-0.633 2 *
$50 \leftarrow 49$	178 544.752 5	-0.798 8 *

 $(10\nu_5^8)^{8e}$

$15 \leftarrow 14$	53 742.092 7	-0.013 2
$16 \leftarrow 15$	57 324.386 5	-0.011 3
$17 \leftarrow 16$	60 906.580 2	-0.009 9
$18 \leftarrow 17$	64 488.671 1	-0.005 4
$19 \leftarrow 18$	68 070.650 0	-0.000 8
$20 \leftarrow 19$	71 652.515 5	0.008 7
$21 \leftarrow 20$	75 234.242 9	0.004 5
$22 \leftarrow 21$	78 815.851 2	0.012 0
$23 \leftarrow 22$	82 397.302 2	-0.000 9
$24 \leftarrow 23$	85 978.624 5	0.000 6
$25 \leftarrow 24$	89 559.801 7	0.006 3
$26 \leftarrow 25$	93 140.838 0	0.026 5
$27 \leftarrow 26$	96 721.659 3	-0.006 5
$28 \leftarrow 27$	100 302.353 4	0.001 0
$29 \leftarrow 28$	103 882.858 5	-0.006 4
$30 \leftarrow 29$	107 463.190 6	-0.006 5
$31 \leftarrow 30$	111 043.336 5	-0.006 6
$32 \leftarrow 31$	114 623.285 0	-0.011 5
$33 \leftarrow 32$	118 203.055 8	0.004 6
$34 \leftarrow 33$	121 782.605 3	0.004 3
$35 \leftarrow 34$	125 361.914 0	-0.025 9

 $(10\nu_5^6)^{6f}$

$46 \leftarrow 45$	163 951.953 0	0.005 3
$47 \leftarrow 46$	167 511.594 0	-0.008 6
$48 \leftarrow 47$	171 070.962 7	-0.001 2
$49 \leftarrow 48$	174 630.038 9	0.013 7
$50 \leftarrow 49$	178 188.775 4	-0.004 6

$15 \leftarrow 14$	53 605.445 4	0.001 2
$16 \leftarrow 15$	57 178.576 2	0.017 2
$17 \leftarrow 16$	60 751.556 2	-0.004 2
$18 \leftarrow 17$	64 324.448 8	0.007 7
$19 \leftarrow 18$	67 897.204 2	0.010 4
$20 \leftarrow 19$	71 469.805 7	-0.005 1
$22 \leftarrow 21$	78 614.607 3	-0.000 9
$23 \leftarrow 22$	82 186.774 6	0.001 2
$24 \leftarrow 23$	85 758.765 9	-0.006 8
$25 \leftarrow 24$	89 330.586 6	-0.011 8
$26 \leftarrow 25$	92 902.236 5	-0.006 1
$27 \leftarrow 26$	96 473.697 0	-0.000 6
$28 \leftarrow 27$	100 044.946 7	-0.008 7
$29 \leftarrow 28$	103 616.004 8	-0.003 0
$30 \leftarrow 29$	107 186.842 2	-0.004 8
$31 \leftarrow 30$	110 757.458 1	-0.006 5
$32 \leftarrow 31$	114 327.845 4	-0.007 0
$33 \leftarrow 32$	117 898.012 2	0.010 1
$34 \leftarrow 33$	121 467.913 4	0.008 1
$35 \leftarrow 34$	125 037.570 1	0.016 8
$36 \leftarrow 35$	128 606.942 7	0.005 1
$37 \leftarrow 36$	132 176.046 4	-0.003 1
$39 \leftarrow 38$	139 313.449 9	0.029 3
$40 \leftarrow 39$	142 881.628 5	-0.033 4
$41 \leftarrow 40$	146 449.558 8	-0.036 0 *
$45 \leftarrow 44$	160 717.822 8	-0.233 7 *
$46 \leftarrow 45$	164 284.009 5	-0.297 2 *
$47 \leftarrow 46$	167 849.814 0	-0.377 3 *
$48 \leftarrow 47$	171 415.216 7	-0.483 7 *
$49 \leftarrow 48$	174 980.190 6	-0.633 2 *
$50 \leftarrow 49$	178 544.752 5	-0.798 8 *

 $(10\nu_5^8)^{8f}$

$15 \leftarrow 14$	53 742.092 7	-0.013 2
$16 \leftarrow 15$	57 324.386 5	-0.011 3
$17 \leftarrow 16$	60 906.580 2	-0.009 9
$18 \leftarrow 17$	64 488.671 1	-0.005 4
$19 \leftarrow 18$	68 070.650 0	-0.000 8
$20 \leftarrow 19$	71 652.515 5	0.008 7
$21 \leftarrow 20$	75 234.242 9	0.004 5
$22 \leftarrow 21$	78 815.851 2	0.012 0
$23 \leftarrow 22$	82 397.302 2	-0.000 9
$24 \leftarrow 23$	85 978.624 5	0.000 6
$25 \leftarrow 24$	89 559.801 7	0.006 3
$26 \leftarrow 25$	93 140.838 0	0.026 5
$27 \leftarrow 26$	96 721.659 3	-0.006 5
$28 \leftarrow 27$	100 302.353 4	0.001 0
$29 \leftarrow 28$	103 882.858 5	-0.006 4
$30 \leftarrow 29$	107 463.190 6	-0.006 5
$31 \leftarrow 30$	111 043.336 5	-0.006 6
$32 \leftarrow 31$	114 623.285 0	-0.011 5
$33 \leftarrow 32$	118 203.055 8	0.004 6
$34 \leftarrow 33$	121 782.605 3	0.004 3
$35 \leftarrow 34$	125 361.914 0	-0.025 9

	36 ← 35	128 941.066 6	0.005 0		36 ← 35	128 941.066 6	0.005 0
	38 ← 37	136 098.635 4	0.006 4		38 ← 37	136 098.635 4	0.006 4
	39 ← 38	139 677.061 4	-0.001 1		39 ← 38	139 677.061 4	-0.001 1
	40 ← 39	143 255.257 8	0.003 5		40 ← 39	143 255.257 8	0.003 5
	41 ← 40	146 833.237 9	0.039 6		41 ← 40	146 833.237 9	0.039 6
	45 ← 44	161 142.360 1	-0.014 3		45 ← 44	161 142.360 1	-0.014 3
	46 ← 45	164 718.978 9	-0.009 1		46 ← 45	164 718.978 9	-0.009 1
	47 ← 46	168 295.314 6	-0.002 6		47 ← 46	168 295.314 6	-0.002 6
	48 ← 47	171 871.358 7	0.002 7		48 ← 47	171 871.358 7	0.002 7
	59 ← 58	211 186.890 7	0.004 3		59 ← 58	211 186.890 7	0.004 3
$(10\nu_5^{10})^{10e}$	60 ← 59	214 758.951 6	-0.017 8	$(10\nu_5^{10})^{10f}$	60 ← 59	214 758.951 6	-0.017 8
	61 ← 60	218 330.642 6	-0.041 1		61 ← 60	218 330.642 6	-0.041 1
	62 ← 61	221 902.039 7	0.016 2		62 ← 61	221 902.039 7	0.016 2
	63 ← 62	225 472.994 4	0.011 7		63 ← 62	225 472.994 4	0.011 7
	64 ← 63	229 043.574 1	0.018 6		64 ← 63	229 043.574 1	0.018 6
	15 ← 14	53 857.474 3	-0.002 9		15 ← 14	53 857.474 3	-0.002 9
	16 ← 15	57 447.443 4	-0.001 6		16 ← 15	57 447.443 4	-0.001 6
	17 ← 16	61 037.285 3	-0.024 9		17 ← 16	61 037.285 3	-0.024 9
	18 ← 17	64 627.071 1	0.004 8		18 ← 17	64 627.071 1	0.004 8
	19 ← 18	68 216.709 1	0.002 2		19 ← 18	68 216.709 1	0.002 2
	20 ← 19	71 806.222 8	-0.002 9		20 ← 19	71 806.222 8	-0.002 9
	21 ← 20	75 395.672 1	0.055 9 *		21 ← 20	75 395.672 1	0.055 9 *
	22 ← 21	78 984.871 1	-0.001 0		22 ← 21	78 984.871 1	-0.001 0
	23 ← 22	82 574.019 4	0.032 4		23 ← 22	82 574.019 4	0.032 4
	24 ← 23	86 162.973 4	0.019 0		24 ← 23	86 162.973 4	0.019 0
	25 ← 24	89 751.765 2	-0.002 8		25 ← 24	89 751.765 2	-0.002 8
	26 ← 25	93 340.419 2	-0.002 3		26 ← 25	93 340.419 2	-0.002 3
	27 ← 26	96 928.906 3	-0.002 0		27 ← 26	96 928.906 3	-0.002 0
	28 ← 27	100 517.213 3	-0.009 0		28 ← 27	100 517.213 3	-0.009 0
	29 ← 28	104 105.350 0	-0.007 0		29 ← 28	104 105.350 0	-0.007 0
	30 ← 29	107 693.288 9	-0.017 1		30 ← 29	107 693.288 9	-0.017 1
	31 ← 30	111 281.047 7	-0.015 3		31 ← 30	111 281.047 7	-0.015 3
	32 ← 31	114 868.639 9	0.018 2		32 ← 31	114 868.639 9	0.018 2
	33 ← 32	118 455.974 0	-0.001 6		33 ← 32	118 455.974 0	-0.001 6
	34 ← 33	122 043.123 0	0.004 5		34 ← 33	122 043.123 0	0.004 5
	35 ← 34	125 630.044 7	0.000 7		35 ← 34	125 630.044 7	0.000 7
	36 ← 35	129 216.738 6	-0.007 1		36 ← 35	129 216.738 6	-0.007 1
	37 ← 36	132 803.235 6	0.018 2		37 ← 36	132 803.235 6	0.018 2
	38 ← 37	136 389.441 8	-0.010 9		38 ← 37	136 389.441 8	-0.010 9
	39 ← 38	139 975.452 1	0.006 7		39 ← 38	139 975.452 1	0.006 7
	40 ← 39	143 561.186 9	-0.002 1		40 ← 39	143 561.186 9	-0.002 1
	41 ← 40	147 146.683 2	0.006 0		41 ← 40	147 146.683 2	0.006 0
	45 ← 44	161 485.948 7	-0.002 6		45 ← 44	161 485.948 7	-0.002 6
	47 ← 46	168 653.890 5	-0.002 4		47 ← 46	168 653.890 5	-0.002 4
	48 ← 47	172 237.417 8	-0.000 1		48 ← 47	172 237.417 8	-0.000 1
	49 ← 48	175 820.841 1	0.203 7 *		49 ← 48	175 820.841 1	0.203 7 *
	59 ← 58	211 634.653 1	-0.003 4		59 ← 58	211 634.653 1	-0.003 4
	60 ← 59	215 214.098 2	-0.006 2		60 ← 59	215 214.098 2	-0.006 2
	62 ← 61	222 371.847 6	-0.006 4		62 ← 61	222 371.847 6	-0.006 4
	63 ← 62	225 950.157 1	0.013 7		63 ← 62	225 950.157 1	0.013 7

Anhang D

EXPERIMENTELLE DATEN ZU KAPITEL 7

Sämtliche experimentellen Daten zu der in Kapitel 7 beschriebenen Untersuchung des a -Typ-Rotationsspektrums von Chlorfulminat ClCNO im Millimeterwellen-Bereich sind auf der beigefügten *Compact Disc* unter ClCNO.i01 zu finden. Wie Tabelle 4.3 zu entnehmen, enthält das Verzeichnis ClCNO.c01 im ASCII-Format alle Spektren und Linienlisten zwischen 77 und 119 GHz, das Verzeichnis ClCNO.c02 alle Spektren und Linienlisten zwischen 210 und 230 GHz, und das Verzeichnis ClCNO.c04 alle Spektren und Linienlisten zwischen 52 und 77 GHz. Im Verzeichnis ClCNO.c03 sind die zwischen 52 und 62 GHz bei reduziertem Modulationshub aufgezeichneten Spektren enthalten. Schließlich beinhaltet das Verzeichnis ClCNO.c05 alle Spektren und Linienlisten zwischen 159 und 164 GHz, und das Verzeichnis ClCNO.c06 alle Spektren und Linienlisten zwischen 164 und 179 GHz. Auch hier sind die ursprünglichen Übersichtsspektren wieder geordnet nach der Startfrequenz jeweils in den Unterverzeichnissen rls enthalten, die geglätteten Übersichtsspektren in den Unterverzeichnissen xy. Die unkalibrierten Linienlisten sind wieder jeweils in den Unterverzeichnissen pl abgelegt.

Die für jeden Subzustand, für jede Serie von a -Typ-Rotationsübergängen im Verzeichnis Frequency abgespeicherten Dateien mit der Endung .tab stellen gleichzeitig Eingabe- und Ausgabedateien des Programms est32 dar, das hier zur Bestimmung der Mittelfrequenzen, der um die Aufspaltung durch Kernquadrupol-Wechselwirkung bereinigten Übergangsfrequenzen verwendet wurde. Die Dateinamen setzten sich analog zu den in Anhang C beschriebenen Dateinamen der Excel-Arbeitsblätter für BrCNO zusammen, wobei die 5 für $^{35}\text{ClCNO}$ und die 6 für $^{37}\text{ClCNO}$ steht. Die letzte Ziffer gibt wieder den Betrag der Quantenzahl k an, und bei Kombinations-Zuständen der Knickschwingungen ν_4 und ν_5 insbesondere deutet ein vorgestelltes + an, daß die Quantenzahlen l_4 und l_5 der schwingungsinduzierten Drehimpulse das gleiche Vorzeichen haben, wohingegen ein – andeutet, daß die Quantenzahlen l_4 und l_5 der schwingungsinduzierten Drehimpulse entgegengesetzte Vorzeichen haben. Dieses Prinzip wurde auch für die Dateinamen der Eingabedateien für linc96 mit der Endung .lin und die Dateinamen der entsprechenden Ausgabedateien mit der Endung .lot beibehalten.

In den folgenden Tabellen sind wieder alle experimentellen Mittelfrequenzen ν_{exp} und deren Abweichungen $\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$ von den berechneten Mittelfrequenzen ν_{calc} zusammengefaßt, wie sie aus den mit linc96 bestimmten Reihenentwicklungskonstanten in Tabelle 7.4 bis 7.7 resultieren. Auch hier deutet ein Asterix hinter einer Abweichung an, daß der betreffende Übergang bei der Anpassung der Reihenentwicklungskonstanten nicht berücksichtigt wurde.

Tabelle D.1 Zugeordnete a -Typ-Rotationsübergänge von $^{35}\text{ClCNO}$ im Frequenzbereich zwischen 52 und 230 GHz.

	$J' \leftarrow J''$	ν_{exp} MHz	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$ MHz		$J' \leftarrow J''$	ν_{exp} MHz	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$ MHz
Grund	11 \leftarrow 10	56 598.025 4	0.071 2 *				
	12 \leftarrow 11	61 742.533 6	-0.016 7				
	13 \leftarrow 12	66 886.955 6	-0.015 5				
	14 \leftarrow 13	72 031.198 5	-0.003 7				
	15 \leftarrow 14	77 175.237 4	0.008 5				
	16 \leftarrow 15	82 319.051 5	0.014 8				
	17 \leftarrow 16	87 462.611 1	-0.000 2				
	18 \leftarrow 17	92 605.937 9	-0.000 3				
	19 \leftarrow 18	97 749.018 1	0.015 3				
	20 \leftarrow 19	102 891.786 3	-0.004 5				
	21 \leftarrow 20	108 034.282 9	-0.005 0				
	22 \leftarrow 21	113 176.483 2	0.003 7				
	23 \leftarrow 22	118 318.355 2	0.003 7				
	31 \leftarrow 30	159 440.118 0	0.010 3				
	32 \leftarrow 31	164 578.434 9	-0.027 5				
	33 \leftarrow 32	169 716.342 1	-0.013 7				
	34 \leftarrow 33	174 853.768 9	-0.005 0				
	41 \leftarrow 40	210 801.234 8	0.002 8				
	42 \leftarrow 41	215 934.353 5	0.002 1				
	43 \leftarrow 42	221 066.874 9	0.002 7				
	44 \leftarrow 43	226 198.776 5	-0.004 3				
$(\nu_5^1)^{1e}$	11 \leftarrow 10	56 676.077 7	0.044 6 *	$(\nu_5^1)^{1f}$	11 \leftarrow 10	56 906.121 1	0.013 1 *
	12 \leftarrow 11	61 827.885 5	0.006 4		12 \leftarrow 11	62 078.780 5	0.005 3
	13 \leftarrow 12	66 979.574 7	-0.014 7		13 \leftarrow 12	67 251.264 0	-0.017 9
	14 \leftarrow 13	72 131.148 0	-0.004 8		14 \leftarrow 13	72 423.611 4	-0.003 5
	15 \leftarrow 14	77 282.565 6	0.007 7		15 \leftarrow 14	77 595.768 3	0.007 4
	16 \leftarrow 15	82 433.805 5	0.012 1		16 \leftarrow 15	82 767.718 2	0.011 6
	17 \leftarrow 16	87 584.849 0	0.000 7		17 \leftarrow 16	87 939.440 5	0.001 9
	18 \leftarrow 17	92 735.711 5	0.000 3		18 \leftarrow 17	93 110.946 7	0.002 8
	19 \leftarrow 18	97 886.369 8	-0.001 1		19 \leftarrow 18	98 282.213 7	0.004 6
	20 \leftarrow 19	103 036.812 7	-0.003 5		20 \leftarrow 19	103 453.215 0	-0.005 9
	21 \leftarrow 20	108 187.030 3	-0.005 7		21 \leftarrow 20	108 623.956 2	-0.010 1
	22 \leftarrow 21	113 337.018 5	-0.000 5		22 \leftarrow 21	113 794.433 2	0.001 2
	23 \leftarrow 22	118 486.753 2	-0.000 9		23 \leftarrow 22	118 964.606 7	0.001 8
	31 \leftarrow 30	159 674.388 0	0.010 8		31 \leftarrow 30	160 313.860 7	-0.013 3
	32 \leftarrow 31	164 821.379 3	-0.002 7		32 \leftarrow 31	165 480.828 9	0.005 8
	33 \leftarrow 32	169 968.042 5	0.014 2		33 \leftarrow 32	170 647.344 7	-0.004 3
	34 \leftarrow 33	175 114.312 8	0.007 6		34 \leftarrow 33	175 813.454 7	0.015 6
	41 \leftarrow 40	211 126.980 1	-0.006 1		41 \leftarrow 40	211 962.792 8	0.002 6
	42 \leftarrow 41	216 269.914 0	-0.003 0		42 \leftarrow 41	217 124.929 2	-0.004 8
	43 \leftarrow 42	221 412.381 0	-0.000 1		43 \leftarrow 42	222 286.484 6	-0.043 0 *
	44 \leftarrow 43	226 554.373 0	0.005 2		44 \leftarrow 43	227 447.560 2	0.001 5
$(2\nu_5^0)^{0e}$	11 \leftarrow 10	56 437.185 5	0.076 1 *				
	12 \leftarrow 11	61 567.362 4	0.012 5				
	13 \leftarrow 12	66 697.469 5	-0.015 3				
	14 \leftarrow 13	71 827.502 3	-0.003 1				
	15 \leftarrow 14	76 957.398 6	-0.004 3				
	16 \leftarrow 15	82 087.184 0	0.015 1				
	17 \leftarrow 16	87 216.801 3	0.006 8				
	18 \leftarrow 17	92 346.269 3	-0.002 0				
	19 \leftarrow 18	97 475.599 4	0.008 8				

	20 ← 19	102 604.736 7	-0.007 2				
	21 ← 20	107 733.709 6	-0.013 2				
	22 ← 21	112 862.517 6	-0.001 1				
	23 ← 22	117 991.123 2	-0.000 1				
	31 ← 30	159 012.078 3	0.003 5				
	32 ← 31	164 138.601 9	0.016 4				
	33 ← 32	169 264.836 5	0.013 4				
	34 ← 33	174 390.771 0	-0.008 8				
	41 ← 40	210 263.958 3	-0.003 4				
	42 ← 41	215 387.391 4	-0.003 5				
	43 ← 42	220 510.484 8	0.005 5				
	44 ← 43	225 633.206 9	-0.000 6				
$(2\nu_5^2)^{2e}$				$(2\nu_5^2)^{2f}$			
	11 ← 10	57 016.461 7	0.077 6 *		11 ← 10	57 016.461 7	-0.022 9 *
	12 ← 11	62 199.224 1	0.061 0 *		12 ← 11	62 199.224 1	-0.065 2 *
	13 ← 12	67 381.864 8	0.060 4 *		13 ← 12	67 381.864 8	-0.095 6 *
	14 ← 13	72 564.390 9	0.094 5 *		14 ← 13	72 564.390 9	-0.095 9 *
	15 ← 14	77 746.747 5	0.119 9 *		15 ← 14	77 746.747 5	-0.109 9 *
	16 ← 15	82 928.942 7	0.155 9 *		16 ← 15	82 928.942 7	-0.118 3 *
	17 ← 16	88 110.926 8	0.164 4 *		17 ← 16	88 110.926 8	-0.159 6 *
	18 ← 17	93 292.562 2	0.019 2		18 ← 17	93 292.908 2	-0.014 4
	19 ← 18	98 474.122 6	0.005 3		19 ← 18	98 474.570 6	0.012 1
	20 ← 19	103 655.461 4	-0.012 4		20 ← 19	103 655.987 0	0.004 2
	21 ← 20	108 836.587 0	-0.014 1		21 ← 20	108 837.182 6	-0.001 9
	22 ← 21	114 017.488 3	0.000 3		22 ← 21	114 018.155 1	0.002 7
	31 ← 30	160 632.774 8	-0.005 3		31 ← 30	160 634.497 2	-0.009 7
	32 ← 31	165 810.662 6	0.022 2		32 ← 31	165 812.535 0	0.010 2
	33 ← 32	170 988.128 7	-0.007 5		33 ← 32	170 990.175 2	-0.011 3
	34 ← 33	176 165.259 0	0.002 6		34 ← 33	176 167.469 2	-0.011 6
	41 ← 40	212 393.652 2	0.003 4		41 ← 40	212 397.323 7	0.003 9
	42 ← 41	217 567.361 4	-0.003 9		42 ← 41	217 571.277 6	0.003 1
	43 ← 42	222 740.607 4	0.000 6		43 ← 42	222 744.759 3	-0.002 4
	44 ← 43	227 913.362 3	-0.000 2		44 ← 43	227 917.768 4	-0.001 7
$(3\nu_5^1)^{1e}$				$(3\nu_5^1)^{1f}$			
	11 ← 10	56 747.450 5	0.042 9 *		11 ← 10	56 997.756 5	0.014 1 *
	12 ← 11	61 905.864 9	0.006 2		12 ← 11	62 178.893 9	0.007 2
	13 ← 12	67 064.198 0	-0.006 4		13 ← 12	67 359.892 0	-0.016 8
	14 ← 13	72 222.425 1	-0.010 9		14 ← 13	72 540.795 7	-0.002 9
	15 ← 14	77 380.552 9	0.008 0		15 ← 14	77 721.553 6	0.007 5
	16 ← 15	82 538.533 6	0.011 4		16 ← 15	82 902.153 3	0.012 2
	17 ← 16	87 696.362 2	0.002 9		17 ← 16	88 082.573 7	0.000 2
	18 ← 17	92 854.046 6	-0.000 9		18 ← 17	93 262.836 0	0.002 7
	19 ← 18	98 011.585 8	0.007 8		19 ← 18	98 442.913 1	0.002 6
	20 ← 19	103 168.931 6	-0.010 7		20 ← 19	103 622.790 3	-0.004 7
	21 ← 20	108 326.119 7	-0.012 0		21 ← 20	108 802.472 2	-0.004 6
	22 ← 21	113 483.140 0	0.002 5		22 ← 21	113 981.941 7	-0.004 1
	23 ← 22	118 639.953 0	0.001 9		23 ← 22		
	31 ← 30	159 886.511 1	-0.000 7		31 ← 30	160 585.959 0	-0.000 3
	32 ← 31	165 041.219 0	0.008 5		32 ← 31	165 762.761 7	0.004 5
	33 ← 32	170 195.636 9	0.005 1		33 ← 32	170 939.237 7	0.003 6
	34 ← 33	175 349.754 2	-0.013 1		34 ← 33	176 115.372 2	-0.008 2
	41 ← 40	211 420.018 4	0.005 8		41 ← 40	212 338.345 9	0.003 7
	42 ← 41	216 571.561 1	-0.001 1		42 ← 41	217 511.498 7	-0.000 9
	43 ← 42	221 722.748 0	-0.003 5		43 ← 42	222 684.242 5	0.001 4
	44 ← 43	226 873.572 7	0.000 2		44 ← 43	227 856.554 4	-0.002 8
$(3\nu_5^3)^{3e}$				$(3\nu_5^3)^{3f}$			
	10 ← 9	52 037.921 8	0.000 6		10 ← 9	52 037.921 8	0.000 6
	11 ← 10	57 241.289 4	0.002 9		11 ← 10	57 241.289 4	0.002 9
	12 ← 11	62 444.537 9	0.008 0		12 ← 11	62 444.537 9	0.008 0

	13 ← 12	67 647.632 1	-0.008 2		13 ← 12	67 647.632 1	-0.008 2
	14 ← 13	72 850.609 3	0.002 7		14 ← 13	72 850.609 3	0.002 7
	15 ← 14	78 053.432 0	0.014 1		15 ← 14	78 053.432 0	0.014 1
	16 ← 15	83 256.081 9	0.018 8		16 ← 15	83 256.081 9	0.018 8
	17 ← 16	88 458.526 7	-0.004 4		17 ← 16	88 458.526 7	-0.004 4
	18 ← 17	93 660.805 7	-0.005 1		18 ← 17	93 660.805 7	-0.005 1
	19 ← 18	98 862.888 3	-0.003 1		19 ← 18	98 862.888 3	-0.003 1
	20 ← 19	104 064.748 2	-0.013 5		20 ← 19	104 064.748 2	-0.013 5
	21 ← 20	109 266.396 0	-0.014 7		21 ← 20	109 266.396 0	-0.014 7
	22 ← 21	114 467.828 6	0.001 1		22 ← 21	114 467.828 6	0.001 1
	31 ← 30	161 268.324 2	0.007 8		31 ← 30	161 268.324 2	0.007 8
	32 ← 31	166 466.795 6	-0.012 1		32 ← 31	166 466.795 6	-0.012 1
	33 ← 32	171 664.977 6	0.031 2		33 ← 32	171 664.977 6	0.031 2
	34 ← 33	176 862.724 9	0.003 3		34 ← 33	176 862.724 9	0.003 3
	41 ← 40	213 236.058 6	-0.003 5		41 ← 40	213 236.058 6	-0.003 5
	42 ← 41	218 430.546 4	0.006 0		42 ← 41	218 430.546 4	0.006 0
	43 ← 42	223 624.558 1	0.000 0		43 ← 42	223 624.558 1	0.000 0
	44 ← 43	228 818.101 0	-0.003 6		44 ← 43	228 818.101 0	-0.003 6
$(4\nu_5^0)^{0e}$	11 ← 10	56 878.745 9	0.067 1 *				
	12 ← 11	62 049.261 1	0.009 2				
	13 ← 12	67 219.751 4	-0.017 3				
	14 ← 13	72 390.219 4	-0.005 2				
	15 ← 14	77 560.622 0	0.007 1				
	16 ← 15	82 730.946 3	0.011 4				
	17 ← 16	87 901.178 6	-0.001 5				
	18 ← 17	93 071.345 6	-0.000 2				
	19 ← 18	98 241.432 6	0.005 3				
	20 ← 19	103 411.417 5	-0.002 6				
	21 ← 20	108 581.313 2	-0.006 4				
	22 ← 21	113 751.122 1	0.001 0				
	23 ← 22	118 920.817 9	-0.002 1				
	31 ← 30	160 274.173 9	0.000 5				
	32 ← 31	165 442.753 4	0.008 4				
	33 ← 32	170 611.170 6	0.001 8				
	34 ← 33	175 779.435 2	-0.005 2				
	41 ← 40	211 952.711 7	0.000 6				
	42 ← 41	217 119.606 7	-0.000 7				
	43 ← 42	222 286.484 6	0.172 3 *				
	44 ← 43	227 452.821 6	0.000 1				
$(4\nu_5^2)^{2e}$	13 ← 12	67 580.251 7	-0.040 0 *	$(4\nu_5^2)^{2f}$	13 ← 12	67 580.845 0	0.010 1 *
	14 ← 13	72 778.054 5	-0.014 0		14 ← 13	72 778.759 0	0.010 9
	15 ← 14	77 975.698 2	0.010 1		15 ← 14	77 976.535 1	0.009 8
	16 ← 15	83 173.150 0	0.010 8		16 ← 15	83 174.166 3	0.009 5
	17 ← 16	88 370.424 0	0.013 3		17 ← 16	88 371.626 0	-0.007 0
	18 ← 17	93 567.491 0	-0.000 3		18 ← 17	93 568.943 5	-0.000 7
	19 ← 18	98 764.368 1	-0.001 6		19 ← 18	98 766.078 7	-0.002 0
	20 ← 19	103 961.027 0	-0.007 6		20 ← 19	103 963.024 9	-0.008 1
	21 ← 20	109 157.462 3	-0.012 6		21 ← 20	109 159.779 2	-0.012 3
	22 ← 21	114 353.677 9	-0.001 3		22 ← 21	114 356.345 5	-0.001 0
	31 ← 30	161 107.037 5	-0.002 6		31 ← 30	161 114.616 5	0.008 6
	32 ← 31	166 300.256 9	-0.007 6		32 ← 31	166 308.579 1	-0.024 2
	33 ← 32	171 493.158 8	0.030 0		33 ← 32	171 502.322 5	0.031 9
	34 ← 33	176 685.631 9	0.010 2		34 ← 33	176 695.667 9	0.007 6
	41 ← 40	213 021.711 8	-0.006 8		41 ← 40	213 039.576 6	0.003 1
	42 ← 41	218 210.832 6	0.001 2		42 ← 41	218 230.064 0	-0.003 4
	43 ← 42	223 399.471 7	0.001 1		43 ← 42	223 420.160 5	0.000 3
	44 ← 43	228 587.625 9	0.001 2		44 ← 43	228 609.841 8	-0.000 9

$(4\nu_5^4)^{4e}$

10 ← 9	52 237.040 4	-0.008 9
11 ← 10	57 460.329 4	-0.002 3
12 ← 11	62 683.496 1	0.002 8
13 ← 12	67 906.511 8	-0.011 5
14 ← 13	73 129.408 2	-0.002 5
15 ← 14	78 352.158 5	0.014 0
16 ← 15	83 574.725 8	0.012 0
17 ← 16	88 797.111 3	0.003 5
18 ← 17	94 019.320 4	0.005 0
19 ← 18	99 241.321 1	-0.004 7
20 ← 19	104 463.122 1	-0.005 9
21 ← 20	109 684.703 8	-0.007 3
22 ← 21	114 906.066 1	0.001 8
31 ← 30	161 886.109 4	0.006 1
32 ← 31	167 104.564 8	0.004 6
33 ← 32	172 322.675 2	0.007 2
34 ← 33	177 540.404 1	-0.012 0
41 ← 40	214 053.675 2	-0.001 7
42 ← 41	219 268.164 0	0.003 0
43 ← 42	224 482.185 9	-0.003 2
44 ← 43	229 695.752 4	0.001 7

 $(5\nu_5^1)^{1e}$

10 ← 9		
11 ← 10	57 043.683 2	0.043 8 *
12 ← 11	62 229.109 3	0.005 3
13 ← 12	67 414.474 0	-0.011 1
14 ← 13	72 599.768 0	-0.007 6
15 ← 14	77 784.973 3	0.004 6
16 ← 15	82 970.065 1	0.007 7
17 ← 16	88 155.036 5	0.001 6
18 ← 17	93 339.894 7	0.000 4
19 ← 18	98 524.636 4	0.007 8
20 ← 19	103 709.225 0	-0.006 1
21 ← 20	108 893.687 6	-0.007 2
22 ← 21	114 078.014 8	0.001 8
31 ← 30	160 729.215 0	0.009 3
32 ← 31	165 911.754 1	0.058 4 *
33 ← 32	171 093.975 4	0.009 3
34 ← 33	176 276.005 3	-0.004 8
41 ← 40	212 543.431 7	0.000 4
42 ← 41	217 723.427 2	-0.002 4
43 ← 42	222 903.136 2	-0.007 0
44 ← 43	228 082.573 1	0.007 4

 $(5\nu_5^3)^{3e}$

10 ← 9	52 228.184 8	0.000 9
11 ← 10	57 450.598 9	0.002 6
12 ← 11	62 672.899 3	0.006 6
13 ← 12	67 895.052 7	-0.009 9
14 ← 13	73 117.097 0	0.001 5
15 ← 14	78 338.996 4	0.015 5
16 ← 15	83 560.724 0	0.015 8
17 ← 16	88 782.258 4	-0.008 6
18 ← 17	94 003.644 9	-0.001 9
19 ← 18	99 224.839 8	0.002 9
20 ← 19	104 445.816 8	-0.010 3
21 ← 20	109 666.598 5	-0.008 2
22 ← 21	114 887.161 5	-0.003 8
31 ← 30	161 860.466 6	-0.056 3

 $(4\nu_5^4)^{4f}$

10 ← 9	52 237.040 4	-0.008 9
11 ← 10	57 460.329 4	-0.002 3
12 ← 11	62 683.496 1	0.002 8
13 ← 12	67 906.511 8	-0.011 5
14 ← 13	73 129.408 2	-0.002 5
15 ← 14	78 352.158 5	0.014 0
16 ← 15	83 574.725 8	0.012 0
17 ← 16	88 797.111 3	0.003 5
18 ← 17	94 019.320 4	0.005 0
19 ← 18	99 241.321 1	-0.004 7
20 ← 19	104 463.122 1	-0.005 9
21 ← 20	109 684.703 8	-0.007 3
22 ← 21	114 906.066 1	0.001 8
31 ← 30	161 886.109 4	0.006 1
32 ← 31	167 104.564 8	0.004 6
33 ← 32	172 322.675 2	0.007 2
34 ← 33	177 540.404 1	-0.012 0
41 ← 40	214 053.675 2	-0.001 7
42 ← 41	219 268.164 0	0.003 0
43 ← 42	224 482.185 9	-0.003 2
44 ← 43	229 695.752 4	0.001 7

 $(5\nu_5^1)^{1f}$

10 ← 9	52 134.718 3	0.049 0 *
11 ← 10	57 347.840 1	0.012 6 *
12 ← 11	62 560.902 6	0.005 2
13 ← 12	67 773.859 2	-0.012 1
14 ← 13	72 986.741 8	0.000 9
15 ← 14	78 199.512 0	0.013 6
16 ← 15	83 412.146 9	0.011 2
17 ← 16	88 624.630 2	-0.014 7
18 ← 17	93 837.019 6	0.001 6
19 ← 18	99 049.249 5	0.002 4
20 ← 19	104 261.316 7	-0.007 4
21 ← 20	109 473.234 0	-0.007 2
22 ← 21	114 684.996 0	0.005 7
31 ← 30	161 581.870 0	-0.000 5
32 ← 31	166 791.504 4	-0.001 2
33 ← 32	172 000.890 5	0.004 4
34 ← 33	177 210.013 5	0.009 4
41 ← 40	213 665.825 3	-0.001 1
42 ← 41	218 872.561 1	-0.003 5
43 ← 42	224 078.973 4	0.002 9
44 ← 43	229 285.036 7	0.000 2

 $(5\nu_5^3)^{3f}$

10 ← 9	52 228.184 8	0.000 9
11 ← 10	57 450.598 9	0.002 6
12 ← 11	62 672.899 3	0.006 6
13 ← 12	67 895.052 7	-0.009 9
14 ← 13	73 117.097 0	0.001 5
15 ← 14	78 338.996 4	0.015 5
16 ← 15	83 560.724 0	0.015 8
17 ← 16	88 782.258 4	-0.008 6
18 ← 17	94 003.644 9	-0.001 9
19 ← 18	99 224.839 8	0.002 9
20 ← 19	104 445.816 8	-0.010 3
21 ← 20	109 666.598 5	-0.008 2
22 ← 21	114 887.161 5	-0.003 8
31 ← 30	161 860.466 6	-0.056 3

$(5\nu_5^5)^{5e}$	32 \leftarrow 31	167 078.304 6	0.007 5		32 \leftarrow 31	167 078.304 6	0.007 5
	33 \leftarrow 32	172 295.741 3	0.005 7		33 \leftarrow 32	172 295.741 3	0.005 7
	34 \leftarrow 33	177 512.882 6	0.054 6		34 \leftarrow 33	177 512.882 6	0.054 6
	41 \leftarrow 40	214 021.920 0	0.003 1		41 \leftarrow 40	214 021.920 0	0.003 1
	42 \leftarrow 41	219 235.865 5	-0.003 6		42 \leftarrow 41	219 235.865 5	-0.003 6
	43 \leftarrow 42	224 449.388 4	0.005 9		43 \leftarrow 42	224 449.388 4	0.005 9
	44 \leftarrow 43	229 662.440 6	-0.006 2		44 \leftarrow 43	229 662.440 6	-0.006 2
	10 \leftarrow 9	52 430.362 5	0.004 4		10 \leftarrow 9	52 430.362 5	0.004 4
	11 \leftarrow 10	57 672.948 1	-0.023 6 *		11 \leftarrow 10	57 672.948 1	-0.023 6 *
	12 \leftarrow 11	62 915.465 2	0.000 4		12 \leftarrow 11	62 915.465 2	0.000 4
$(5\nu_5^5)^{5f}$	13 \leftarrow 12	68 157.812 3	-0.014 1		13 \leftarrow 12	68 157.812 3	-0.014 1
	14 \leftarrow 13	73 400.043 7	-0.001 9		14 \leftarrow 13	73 400.043 7	-0.001 9
	15 \leftarrow 14	78 642.123 3	0.012 0		15 \leftarrow 14	78 642.123 3	0.012 0
	16 \leftarrow 15	83 884.024 1	0.011 3		16 \leftarrow 15	83 884.024 1	0.011 3
	17 \leftarrow 16	89 125.746 4	0.007 4		17 \leftarrow 16	89 125.746 4	0.007 4
	18 \leftarrow 17	94 367.287 5	0.008 3		18 \leftarrow 17	94 367.287 5	0.008 3
	19 \leftarrow 18	99 608.624 6	0.002 3		19 \leftarrow 18	99 608.624 6	0.002 3
	20 \leftarrow 19	104 849.754 8	-0.002 7		20 \leftarrow 19	104 849.754 8	-0.002 7
	21 \leftarrow 20	110 090.643 3	-0.030 5		21 \leftarrow 20	110 090.643 3	-0.030 5
	22 \leftarrow 21	115 331.360 1	-0.000 4		22 \leftarrow 21	115 331.360 1	-0.000 4
$(6\nu_5^0)^{0e}$	31 \leftarrow 30	162 485.434 9	0.019 6		31 \leftarrow 30	162 485.434 9	0.019 6
	32 \leftarrow 31	167 723.226 2	0.017 0		32 \leftarrow 31	167 723.226 2	0.017 0
	33 \leftarrow 32	172 960.638 8	-0.015 6		33 \leftarrow 32	172 960.638 8	-0.015 6
	34 \leftarrow 33	178 197.744 8	0.004 5		34 \leftarrow 33	178 197.744 8	0.004 5
	41 \leftarrow 40	214 846.380 6	-0.000 3		41 \leftarrow 40	214 846.380 6	-0.000 3
	42 \leftarrow 41	220 080.211 7	0.004 5		42 \leftarrow 41	220 080.211 7	0.004 5
	43 \leftarrow 42	225 313.573 9	-0.004 4		43 \leftarrow 42	225 313.573 9	-0.004 4
	10 \leftarrow 9	52 130.551 4	-0.000 6		10 \leftarrow 9	52 130.551 4	-0.000 6
	11 \leftarrow 10	57 343.563 3	0.052 0 *		11 \leftarrow 10	57 343.563 3	0.052 0 *
	12 \leftarrow 11	62 556.448 7	0.005 4		12 \leftarrow 11	62 556.448 7	0.005 4
$(6\nu_5^0)^{2e}$	13 \leftarrow 12	67 769.330 5	-0.015 1		13 \leftarrow 12	67 769.330 5	-0.015 1
	14 \leftarrow 13	72 982.212 9	-0.003 0		14 \leftarrow 13	72 982.212 9	-0.003 0
	15 \leftarrow 14	78 195.060 8	0.008 9		15 \leftarrow 14	78 195.060 8	0.008 9
	16 \leftarrow 15	83 407.860 9	0.009 8		16 \leftarrow 15	83 407.860 9	0.009 8
	17 \leftarrow 16	88 620.609 7	-0.001 6		17 \leftarrow 16	88 620.609 7	-0.001 6
	18 \leftarrow 17	93 833.329 7	-0.000 4		18 \leftarrow 17	93 833.329 7	-0.000 4
	19 \leftarrow 18	99 046.003 9	-0.001 4		19 \leftarrow 18	99 046.003 9	-0.001 4
	20 \leftarrow 19	104 258.628 5	-0.006 1		20 \leftarrow 19	104 258.628 5	-0.006 1
	21 \leftarrow 20	109 471.209 7	-0.006 1		21 \leftarrow 20	109 471.209 7	-0.006 1
	22 \leftarrow 21	114 683.757 2	0.010 5		22 \leftarrow 21	114 683.757 2	0.010 5
$(6\nu_5^2)^{2e}$	31 \leftarrow 30	161 593.908 6	-0.000 9		31 \leftarrow 30	161 593.908 6	-0.000 9
	32 \leftarrow 31	166 805.822 3	0.001 1		32 \leftarrow 31	166 805.822 3	0.001 1
	33 \leftarrow 32	172 017.658 4	-0.001 4		33 \leftarrow 32	172 017.658 4	-0.001 4
	34 \leftarrow 33	177 229.417 1	-0.006 2		34 \leftarrow 33	177 229.417 1	-0.006 2
	41 \leftarrow 40	213 709.500 2	0.001 0		41 \leftarrow 40	213 709.500 2	0.001 0
	42 \leftarrow 41	218 920.586 4	-0.004 3		42 \leftarrow 41	218 920.586 4	-0.004 3
	43 \leftarrow 42	224 131.598 0	0.008 9		43 \leftarrow 42	224 131.598 0	0.008 9
	44 \leftarrow 43	229 342.487 6	-0.004 8		44 \leftarrow 43	229 342.487 6	-0.004 8
	11 \leftarrow 10	57 476.408 7	0.023 2 *		11 \leftarrow 10	57 476.408 7	0.023 2 *
	12 \leftarrow 11	62 700.873 7	-0.011 6 *		12 \leftarrow 11	62 700.873 7	-0.011 6 *
$(6\nu_5^2)^{2f}$	13 \leftarrow 12	67 925.201 3	-0.020 4		13 \leftarrow 12	67 925.201 3	-0.020 4
	14 \leftarrow 13	73 149.379 7	-0.001 3		14 \leftarrow 13	73 149.379 7	-0.001 3
	15 \leftarrow 14	78 373.361 2	0.011 6		15 \leftarrow 14	78 373.361 2	0.011 6
	16 \leftarrow 15	83 597.124 3	0.010 4		16 \leftarrow 15	83 597.124 3	0.010 4
	17 \leftarrow 16	88 820.666 0	0.005 8		17 \leftarrow 16	88 820.666 0	0.005 8
	18 \leftarrow 17	94 043.977 7	0.003 0		18 \leftarrow 17	94 043.977 7	0.003 0
	11 \leftarrow 10	57 477.562 1	0.024 5 *		11 \leftarrow 10	57 477.562 1	0.024 5 *
	12 \leftarrow 11	62 702.374 4	-0.009 3 *		12 \leftarrow 11	62 702.374 4	-0.009 3 *
	13 \leftarrow 12	67 927.115 3	-0.014 1		13 \leftarrow 12	67 927.115 3	-0.014 1
	14 \leftarrow 13	73 151.764 1	-0.002 5		14 \leftarrow 13	73 151.764 1	-0.002 5

$(6\nu_5^4)^{4e}$	19 \leftarrow 18	99 267.045 6	0.001 7
	20 \leftarrow 19	104 489.844 3	-0.009 7
	21 \leftarrow 20	109 712.388 2	-0.003 2
	22 \leftarrow 21	114 934.639 8	-0.002 5
	31 \leftarrow 30	161 919.747 4	0.006 4
	32 \leftarrow 31	167 138.365 9	-0.004 7
	33 \leftarrow 32	172 356.558 3	-0.003 8
	34 \leftarrow 33	177 574.336 7	0.035 1
	41 \leftarrow 40	214 084.646 3	-0.009 3
	42 \leftarrow 41	219 298.273 7	-0.004 6
	43 \leftarrow 42	224 511.327 4	0.003 9
	44 \leftarrow 43	229 723.781 8	0.004 7
	10 \leftarrow 9	52 447.672 5	-0.006 9
	11 \leftarrow 10	57 692.033 4	-0.002 3
	12 \leftarrow 11	62 936.278 7	0.004 3
	13 \leftarrow 12	68 180.372 8	-0.012 1
$(6\nu_5^6)^{6e}$	14 \leftarrow 13	73 424.354 1	-0.002 3
	15 \leftarrow 14	78 668.190 9	0.012 4
	16 \leftarrow 15	83 911.851 3	0.011 0
	17 \leftarrow 16	89 155.332 4	0.001 2
	18 \leftarrow 17	94 398.645 5	0.004 8
	19 \leftarrow 18	99 641.752 5	-0.005 5
	20 \leftarrow 19	104 884.665 9	-0.006 8
	21 \leftarrow 20	110 127.369 0	-0.004 9
	22 \leftarrow 21	115 369.855 7	0.004 5
	31 \leftarrow 30	162 540.348 8	0.024 2
	32 \leftarrow 31	167 779.998 9	0.017 5
	33 \leftarrow 32	173 019.268 3	-0.030 1
	34 \leftarrow 33	178 258.242 0	-0.023 1
	41 \leftarrow 40	214 920.356 7	0.009 8
	42 \leftarrow 41	220 156.131 8	-0.004 3
	43 \leftarrow 42	225 391.479 4	-0.002 2
$(7\nu_5^1)^{1e}$	10 \leftarrow 9	52 618.282 4	0.001 3
	11 \leftarrow 10	57 879.691 1	0.006 0
	12 \leftarrow 11	63 140.927 0	-0.041 1 *
	13 \leftarrow 12	68 402.102 9	-0.016 1
	14 \leftarrow 13	73 663.120 5	-0.006 3
	15 \leftarrow 14	78 923.989 7	0.009 2
	16 \leftarrow 15	84 184.674 6	0.005 5
	17 \leftarrow 16	89 445.185 0	0.003 3
	18 \leftarrow 17	94 705.511 7	0.004 4
	19 \leftarrow 18	99 965.630 4	-0.004 5
	20 \leftarrow 19	105 225.548 5	-0.005 2
	21 \leftarrow 20	110 485.249 7	-0.002 8
	22 \leftarrow 21	115 744.723 9	0.003 3
	31 \leftarrow 30	163 067.750 0	0.004 2
	32 \leftarrow 31	168 324.312 6	0.006 7
	33 \leftarrow 32	173 580.503 1	-0.012 4
	34 \leftarrow 33	178 836.383 7	0.020 0
$(7\nu_5^1)^{1e}$	40 \leftarrow 39	210 363.257 3	-0.001 7
	41 \leftarrow 40	215 616.266 3	-0.009 1
	42 \leftarrow 41	220 868.848 0	0.003 7
	43 \leftarrow 42	226 120.958 9	0.003 9
	10 \leftarrow 9	52 174.038 7	0.102 7 *
	11 \leftarrow 10	57 391.131 0	0.030 1 *
	12 \leftarrow 11	62 608.204 7	0.004 2
$(6\nu_5^4)^{4f}$	19 \leftarrow 18	99 273.034 6	0.002 5
	20 \leftarrow 19	104 496.837 2	-0.005 8
	21 \leftarrow 20	109 720.484 8	-0.002 4
	22 \leftarrow 21	114 943.960 2	0.003 8
	31 \leftarrow 30	161 945.946 7	0.001 1
	32 \leftarrow 31	167 167.219 2	0.006 6
	33 \leftarrow 32	172 388.209 1	-0.005 3
	34 \leftarrow 33	177 608.917 3	-0.025 6
	41 \leftarrow 40	214 145.737 4	0.025 5 *
	42 \leftarrow 41	219 363.977 6	0.013 7
	43 \leftarrow 42	224 581.865 0	-0.005 3
	44 \leftarrow 43	229 799.418 7	-0.004 5
	10 \leftarrow 9	52 447.672 5	-0.006 9
	11 \leftarrow 10	57 692.033 4	-0.002 3
	12 \leftarrow 11	62 936.278 7	0.004 3
	13 \leftarrow 12	68 180.372 8	-0.012 1
$(6\nu_5^6)^{6f}$	14 \leftarrow 13	73 424.354 1	-0.002 3
	15 \leftarrow 14	78 668.190 9	0.012 4
	16 \leftarrow 15	83 911.851 3	0.011 0
	17 \leftarrow 16	89 155.332 4	0.001 2
	18 \leftarrow 17	94 398.645 5	0.004 8
	19 \leftarrow 18	99 641.752 5	-0.005 5
	20 \leftarrow 19	104 884.665 9	-0.006 8
	21 \leftarrow 20	110 127.369 0	-0.004 9
	22 \leftarrow 21	115 369.855 7	0.004 5
	31 \leftarrow 30	162 540.348 8	0.024 2
	32 \leftarrow 31	167 779.998 9	0.017 5
	33 \leftarrow 32	173 019.268 3	-0.030 1
	34 \leftarrow 33	178 258.242 0	-0.023 1
	41 \leftarrow 40	214 920.356 7	0.009 8
	42 \leftarrow 41	220 156.131 8	-0.004 3
	43 \leftarrow 42	225 391.479 4	-0.002 2
$(7\nu_5^1)^{1f}$	10 \leftarrow 9	52 618.282 4	0.001 3
	11 \leftarrow 10	57 879.691 1	0.006 0
	12 \leftarrow 11	63 140.927 0	-0.041 1 *
	13 \leftarrow 12	68 402.102 9	-0.016 1
	14 \leftarrow 13	73 663.120 5	-0.006 3
	15 \leftarrow 14	78 923.989 7	0.009 2
	16 \leftarrow 15	84 184.674 6	0.005 5
	17 \leftarrow 16	89 445.185 0	0.003 3
	18 \leftarrow 17	94 705.511 7	0.004 4
	19 \leftarrow 18	99 965.630 4	-0.004 5
	20 \leftarrow 19	105 225.548 5	-0.005 2
	21 \leftarrow 20	110 485.249 7	-0.002 8
	22 \leftarrow 21	115 744.723 9	0.003 3
	31 \leftarrow 30	163 067.750 0	0.004 2
	32 \leftarrow 31	168 324.312 6	0.006 7
	33 \leftarrow 32	173 580.503 1	-0.012 4
	34 \leftarrow 33	178 836.383 7	0.020 0
$(7\nu_5^1)^{1f}$	40 \leftarrow 39	210 363.257 3	-0.001 7
	41 \leftarrow 40	215 616.266 3	-0.009 1
	42 \leftarrow 41	220 868.848 0	0.003 7
	43 \leftarrow 42	226 120.958 9	0.003 9
	10 \leftarrow 9	52 507.223 2	0.041 5 *
	11 \leftarrow 10	57 757.629 6	0.007 3 *
	12 \leftarrow 11	63 007.991 2	0.007 7

	13 ← 12	67 825.215 0	-0.014 0		13 ← 12	68 258.248 6	-0.009 5
	14 ← 13	73 042.181 0	0.000 6		14 ← 13	73 508.432 4	-0.006 4
	15 ← 14	78 259.060 3	0.011 4		15 ← 14	78 758.530 8	0.012 5
	16 ← 15	83 475.837 4	0.008 8		16 ← 15	84 008.501 6	0.012 4
	17 ← 16	88 692.517 0	0.003 3		17 ← 16	89 258.344 5	0.000 1
	18 ← 17	93 909.101 3	0.003 0		18 ← 17	94 508.079 2	0.002 7
	19 ← 18	99 125.578 9	0.002 2		19 ← 18	99 757.675 1	-0.003 0
	20 ← 19	104 341.935 9	-0.007 1		20 ← 19	105 007.133 2	-0.008 8
	21 ← 20	109 558.182 6	-0.008 9		21 ← 20	110 256.452 6	-0.008 0
	22 ← 21	114 774.308 2	-0.008 1		22 ← 21	115 505.626 2	-0.000 5
	31 ← 30	161 712.930 9	-0.003 4		31 ← 30	162 740.036 7	0.009 3
	32 ← 31	166 927.513 8	0.003 7		32 ← 31	167 987.263 9	0.006 8
	33 ← 32	172 141.907 9	0.007 8		33 ← 32	173 234.231 3	-0.020 1
	34 ← 33	177 356.134 3	0.035 4		34 ← 33	178 481.017 4	0.014 5
	41 ← 40	213 849.676 8	-0.005 6		41 ← 40	215 200.813 2	0.002 7
	42 ← 41	219 062.152 2	-0.005 5		42 ← 41	220 445.340 4	0.001 8
	43 ← 42	224 274.394 0	0.000 3		43 ← 42	225 689.549 4	-0.004 0
	44 ← 43	229 486.390 7	0.005 5		44 ← 43		
$(7\nu_5^3)^{3e}$				$(7\nu_5^3)^{3f}$			
	10 ← 9	52 479.590 9	-0.002 3		10 ← 9	52 479.590 9	-0.001 5
	11 ← 10	57 727.175 1	0.002 9		11 ← 10	57 727.175 1	0.004 9
	12 ← 11	62 974.648 6	0.006 4		12 ← 11	62 974.648 6	0.009 6
	13 ← 12	68 221.982 2	-0.010 9		13 ← 12	68 221.982 2	-0.006 5
	14 ← 13	73 469.214 5	-0.000 3		14 ← 13	73 469.214 5	0.005 1
	15 ← 14	78 716.306 3	0.009 1		15 ← 14	78 716.306 3	0.015 3
	16 ← 15	83 963.282 7	0.052 8 *		16 ← 15	83 963.282 7	0.058 9 *
	17 ← 16	89 209.994 5	-0.008 4		17 ← 16	89 209.994 5	-0.003 0
	18 ← 17	94 456.606 4	0.000 7		18 ← 17	94 456.606 4	0.004 2
	19 ← 18	99 703.025 2	-0.002 9		19 ← 18	99 703.025 2	-0.002 6
	20 ← 19	104 949.255 6	-0.004 0		20 ← 19	104 949.255 6	-0.008 7
	21 ← 20	110 195.288 8	-0.001 1		21 ← 20	110 195.288 8	-0.012 8
	22 ← 21	115 441.121 4	0.013 1		22 ← 21	115 441.121 4	-0.008 2
	31 ← 30	162 642.186 0	0.000 1		31 ← 30	162 642.517 1	0.030 4
	32 ← 31	167 885.306 1	0.008 2		32 ← 31	167 885.675 3	0.013 7
	33 ← 32	173 128.053 2	-0.026 3		33 ← 32	173 128.458 2	-0.056 5 *
	34 ← 33	178 370.442 0	-0.077 6 *		34 ← 33	178 371.039 7	0.004 3
	41 ← 40	215 057.114 1	0.001 5		41 ← 40	215 058.491 2	-0.006 0
	42 ← 41	220 296.429 5	0.005 6		42 ← 41	220 297.985 4	0.003 8
	43 ← 42	225 535.289 5	-0.005 1		43 ← 42	225 537.038 1	-0.000 5
$(7\nu_5^5)^{5e}$				$(7\nu_5^5)^{5f}$			
	10 ← 9	52 652.713 4	0.009 8		10 ← 9	52 652.713 4	0.009 8
	11 ← 10	57 917.544 9	-0.011 7 *		11 ← 10	57 917.544 9	-0.011 7 *
	12 ← 11	63 182.293 7	0.003 4		12 ← 11	63 182.293 7	0.003 4
	13 ← 12	68 446.885 2	-0.008 8		13 ← 12	68 446.885 2	-0.008 8
	14 ← 13	73 711.356 3	-0.000 5		14 ← 13	73 711.356 3	-0.000 5
	15 ← 14	78 975.681 6	0.013 7		15 ← 14	78 975.681 6	0.013 7
	16 ← 15	84 239.825 5	0.009 0		16 ← 15	84 239.825 5	0.009 0
	17 ← 16	89 503.797 4	0.005 6		17 ← 16	89 503.797 4	0.005 6
	18 ← 17	94 767.588 1	0.005 2		18 ← 17	94 767.588 1	0.005 2
	19 ← 18	100 031.176 3	-0.002 9		19 ← 18	100 031.176 3	-0.002 9
	20 ← 19	105 294.566 6	-0.003 1		20 ← 19	105 294.566 6	-0.003 1
	21 ← 20	110 557.722 2	-0.021 4		21 ← 20	110 557.722 2	-0.021 4
	22 ← 21	115 820.676 5	-0.013 8		22 ← 21	115 820.676 5	-0.013 8
	31 ← 30	163 175.205 0	0.000 1		31 ← 30	163 175.205 0	0.000 1
	32 ← 31	168 435.287 2	0.000 6		32 ← 31	168 435.287 2	0.000 6
	33 ← 32	173 695.073 8	0.050 9		33 ← 32	173 695.073 8	0.050 9
	34 ← 33	178 954.412 5	0.009 5		34 ← 33	178 954.412 5	0.009 5
	40 ← 39	210 502.602 2	-0.002 8		40 ← 39	210 502.602 2	-0.002 8
	41 ← 40	215 759.190 7	-0.002 2		41 ← 40	215 759.190 7	-0.002 2

$(7\nu_5^7)^{7e}$	42 \leftarrow 41	221 015.336 4	-0.002 9	$(7\nu_5^7)^{7f}$	42 \leftarrow 41	221 015.336 4	-0.002 9
	43 \leftarrow 42	226 271.036 6	0.003 0		43 \leftarrow 42	226 271.036 6	0.003 0
	10 \leftarrow 9	52 801.447 0	0.004 2		10 \leftarrow 9	52 801.447 0	0.004 2
	11 \leftarrow 10	58 081.163 2	0.004 3		11 \leftarrow 10	58 081.163 2	0.004 3
	12 \leftarrow 11	63 360.763 1	0.010 5		12 \leftarrow 11	63 360.763 1	0.010 5
	13 \leftarrow 12	68 640.249 9	0.036 9 *		13 \leftarrow 12	68 640.249 9	0.036 9 *
	14 \leftarrow 13	73 919.514 2	-0.014 6		14 \leftarrow 13	73 919.514 2	-0.014 6
	15 \leftarrow 14	79 198.695 2	0.006 1		15 \leftarrow 14	79 198.695 2	0.006 1
	16 \leftarrow 15	84 477.683 3	0.000 6		16 \leftarrow 15	84 477.683 3	0.000 6
	17 \leftarrow 16	89 756.500 4	0.001 9		17 \leftarrow 16	89 756.500 4	0.001 9
$(8\nu_5^2)^{2e}$	18 \leftarrow 17	95 035.129 4	0.004 0	$(8\nu_5^2)^{2f}$	18 \leftarrow 17	95 035.129 4	0.004 0
	19 \leftarrow 18	100 313.544 7	-0.007 8		19 \leftarrow 18	100 313.544 7	-0.007 8
	20 \leftarrow 19	105 591.761 2	-0.007 4		20 \leftarrow 19	105 591.761 2	-0.007 4
	21 \leftarrow 20	110 869.761 3	-0.001 3		21 \leftarrow 20	110 869.761 3	-0.001 3
	22 \leftarrow 21	116 147.528 2	0.004 6		22 \leftarrow 21	116 147.528 2	0.004 6
	31 \leftarrow 30	163 635.060 9	-0.005 0		31 \leftarrow 30	163 635.060 9	-0.005 0
	32 \leftarrow 31	168 909.873 0	-0.017 6		32 \leftarrow 31	168 909.873 0	-0.017 6
	33 \leftarrow 32	174 184.363 7	0.002 4		33 \leftarrow 32	174 184.363 7	0.002 4
	40 \leftarrow 39	211 094.841 7	0.013 0		40 \leftarrow 39	211 094.841 7	0.013 0
	41 \leftarrow 40	216 366.076 2	0.000 8		41 \leftarrow 40	216 366.076 2	0.000 8
$(8\nu_5^4)^{4e}$	42 \leftarrow 41	221 636.864 8	-0.005 4	$(8\nu_5^4)^{4f}$	42 \leftarrow 41	221 636.864 8	-0.005 4
	43 \leftarrow 42	226 907.198 8	-0.003 7		43 \leftarrow 42	226 907.198 8	-0.003 7
	10 \leftarrow 9	52 550.852 8	0.013 0 *		10 \leftarrow 9	52 552.800 1	0.032 1 *
	11 \leftarrow 10	57 805.220 3	-0.021 2 *		11 \leftarrow 10	57 807.846 7	0.027 1 *
	12 \leftarrow 11	63 059.432 8	-0.014 6 *		12 \leftarrow 11	63 062.813 8	0.007 3 *
	13 \leftarrow 12	68 313.421 0	-0.018 5		13 \leftarrow 12	68 317.712 0	-0.010 6
	14 \leftarrow 13	73 567.190 5	-0.009 0		14 \leftarrow 13	73 572.559 3	-0.002 6
	15 \leftarrow 14	78 820.719 4	0.010 3		15 \leftarrow 14	78 827.332 8	0.014 7
	16 \leftarrow 15	84 073.954 3	0.004 3		16 \leftarrow 15	84 081.991 5	0.006 4
	17 \leftarrow 16	89 326.906 3	0.002 7		17 \leftarrow 16	89 336.561 2	0.004 5
$(8\nu_5^4)^{4e}$	18 \leftarrow 17	94 579.560 2	0.008 7	$(8\nu_5^4)^{4f}$	18 \leftarrow 17	94 591.032 3	0.005 8
	19 \leftarrow 18	99 831.875 0	-0.000 1		19 \leftarrow 18	99 845.386 7	-0.001 6
	20 \leftarrow 19	105 083.853 7	-0.001 8		20 \leftarrow 19	105 099.626 9	-0.008 7
	21 \leftarrow 20	110 335.474 1	0.000 1		21 \leftarrow 20	110 353.753 9	-0.008 1
	22 \leftarrow 21	115 586.716 4	0.004 7		22 \leftarrow 21	115 607.757 1	-0.004 0
	31 \leftarrow 30	162 827.577 6	0.001 8		31 \leftarrow 30	162 886.940 2	0.011 8
	32 \leftarrow 31	168 073.948 9	-0.008 8		32 \leftarrow 31	168 139.290 1	0.002 5
	33 \leftarrow 32	173 319.744 5	-0.004 6		33 \leftarrow 32	173 391.445 7	0.000 3
	34 \leftarrow 33	178 564.901 1	-0.030 1		34 \leftarrow 33	178 643.416 4	0.021 2
	40 \leftarrow 39	210 022.200 8	0.005 7		40 \leftarrow 39	210 150.333 3	-0.009 2
$(8\nu_5^4)^{4e}$	41 \leftarrow 40	215 262.605 3	0.005 1	$(8\nu_5^4)^{4f}$	41 \leftarrow 40	215 400.649 5	0.003 5
	42 \leftarrow 41	220 502.254 5	0.001 6		42 \leftarrow 41	220 650.685 9	-0.001 9
	43 \leftarrow 42	225 741.130 2	-0.006 7		43 \leftarrow 42	225 900.465 1	0.003 3
	10 \leftarrow 9	52 701.098 6	-0.009 5		10 \leftarrow 9	52 701.098 6	-0.009 5
	11 \leftarrow 10	57 970.803 8	0.003 5		11 \leftarrow 10	57 970.803 8	0.003 5
	12 \leftarrow 11	63 240.386 2	0.013 4		12 \leftarrow 11	63 240.386 2	0.013 4
	13 \leftarrow 12	68 509.806 4	-0.008 5		13 \leftarrow 12	68 509.806 4	-0.008 5
	14 \leftarrow 13	73 779.112 5	-0.003 1		14 \leftarrow 13	73 779.112 5	-0.003 1
	15 \leftarrow 14	79 048.279 1	0.015 0		15 \leftarrow 14	79 048.279 1	0.015 0
	16 \leftarrow 15	84 317.258 5	0.009 0		16 \leftarrow 15	84 317.258 5	0.009 0
$(8\nu_5^4)^{4e}$	17 \leftarrow 16	89 586.066 3	0.005 3	$(8\nu_5^4)^{4f}$	17 \leftarrow 16	89 586.066 3	0.005 3
	18 \leftarrow 17	94 854.697 3	0.009 6		18 \leftarrow 17	94 854.697 3	0.009 6
	19 \leftarrow 18	100 123.103 4	-0.015 3		19 \leftarrow 18	100 123.103 4	-0.015 3
	20 \leftarrow 19	105 391.332 1	-0.011 1		20 \leftarrow 19	105 391.332 1	-0.011 1
	21 \leftarrow 20	110 659.339 8	-0.010 6		21 \leftarrow 20	110 659.339 8	-0.010 6
	22 \leftarrow 21	115 927.127 7	-0.001 6		22 \leftarrow 21	115 927.127 7	-0.001 6

$(8\nu_5^6)^{6e}$	31 \leftarrow 30	163 325.066 0	-0.013 9	$(8\nu_5^6)^{6f}$	31 \leftarrow 30	163 325.066 0	-0.013 9
	32 \leftarrow 31	168 589.981 6	0.001 4		32 \leftarrow 31	168 589.981 6	0.001 4
	33 \leftarrow 32	173 854.591 3	0.058 2		33 \leftarrow 32	173 854.591 3	0.058 2
	40 \leftarrow 39	210 695.758 4	-0.008 2		40 \leftarrow 39	210 695.758 4	-0.008 2
	41 \leftarrow 40	215 957.152 2	0.001 4		41 \leftarrow 40	215 957.152 2	0.001 4
	42 \leftarrow 41	221 218.089 3	-0.001 0		42 \leftarrow 41	221 218.089 3	-0.001 0
	43 \leftarrow 42	226 478.577 1	0.002 7		43 \leftarrow 42	226 478.577 1	0.002 7
	10 \leftarrow 9	52 847.361 2	0.003 5		10 \leftarrow 9	52 847.361 2	0.003 5
	11 \leftarrow 10	58 131.675 5	0.006 6		11 \leftarrow 10	58 131.675 5	0.006 6
	12 \leftarrow 11	63 415.806 2	-0.052 7 *		12 \leftarrow 11	63 415.806 2	-0.052 7 *
$(8\nu_5^8)^{8e}$	13 \leftarrow 12	68 699.905 1	-0.011 5	$(8\nu_5^8)^{8f}$	13 \leftarrow 12	68 699.905 1	-0.011 5
	14 \leftarrow 13	73 983.826 1	-0.004 8		14 \leftarrow 13	73 983.826 1	-0.004 8
	15 \leftarrow 14	79 267.600 5	0.009 5		15 \leftarrow 14	79 267.600 5	0.009 5
	16 \leftarrow 15	84 551.192 7	0.006 9		16 \leftarrow 15	84 551.192 7	0.006 9
	17 \leftarrow 16	89 834.606 8	0.002 4		17 \leftarrow 16	89 834.606 8	0.002 4
	18 \leftarrow 17	95 117.844 2	0.008 5		18 \leftarrow 17	95 117.844 2	0.008 5
	19 \leftarrow 18	100 400.858 7	-0.010 1		19 \leftarrow 18	100 400.858 7	-0.010 1
	20 \leftarrow 19	105 683.686 8	-0.005 8		20 \leftarrow 19	105 683.686 8	-0.005 8
	21 \leftarrow 20	110 966.289 5	-0.006 8		21 \leftarrow 20	110 966.289 5	-0.006 8
	22 \leftarrow 21	116 248.672 0	0.003 2		22 \leftarrow 21	116 248.672 0	0.003 2
$(9\nu_5^3)^{3e}$	31 \leftarrow 30	163 777.810 5	-0.005 5	$(9\nu_5^3)^{3f}$	31 \leftarrow 30	163 777.810 5	-0.005 5
	32 \leftarrow 31	169 057.273 7	-0.002 4		32 \leftarrow 31	169 057.273 7	-0.002 4
	33 \leftarrow 32	174 336.392 3	0.007 3		33 \leftarrow 32	174 336.392 3	0.007 3
	40 \leftarrow 39	211 279.405 6	0.000 4		40 \leftarrow 39	211 279.405 6	0.000 4
	41 \leftarrow 40	216 555.320 0	0.004 8		41 \leftarrow 40	216 555.320 0	0.004 8
	42 \leftarrow 41	221 830.777 7	0.000 9		42 \leftarrow 41	221 830.777 7	0.000 9
	43 \leftarrow 42	227 105.774 5	-0.004 8		43 \leftarrow 42	227 105.774 5	-0.004 8
	10 \leftarrow 9	52 980.457 1	0.007 1		10 \leftarrow 9	52 980.457 1	0.007 1
	11 \leftarrow 10	58 278.066 9	0.005 7		11 \leftarrow 10	58 278.066 9	0.005 7
	12 \leftarrow 11	63 575.557 0	0.008 7		12 \leftarrow 11	63 575.557 0	0.008 7
$(9\nu_5^3)^{3e}$	13 \leftarrow 12	68 872.897 2	-0.003 1	$(9\nu_5^3)^{3f}$	13 \leftarrow 12	68 872.897 2	-0.003 1
	14 \leftarrow 13	74 170.044 2	-0.061 7 *		14 \leftarrow 13	74 170.044 2	-0.061 7 *
	15 \leftarrow 14	79 467.149 9	-0.003 9		15 \leftarrow 14	79 467.149 9	-0.003 9
	16 \leftarrow 15	84 764.032 2	-0.000 5		16 \leftarrow 15	84 764.032 2	-0.000 5
	17 \leftarrow 16	90 060.734 0	0.002 4		17 \leftarrow 16	90 060.734 0	0.002 4
	18 \leftarrow 17	95 357.242 0	0.003 0		18 \leftarrow 17	95 357.242 0	0.003 0
	19 \leftarrow 18	100 653.528 4	-0.015 5		19 \leftarrow 18	100 653.528 4	-0.015 5
	20 \leftarrow 19	105 949.627 7	-0.007 2		20 \leftarrow 19	105 949.627 7	-0.007 2
	21 \leftarrow 20	111 245.501 2	0.000 2		21 \leftarrow 20	111 245.501 2	0.000 2
	22 \leftarrow 21	116 541.135 2	0.004 4		22 \leftarrow 21	116 541.135 2	0.004 4
$(9\nu_5^3)^{3e}$	31 \leftarrow 30	164 189.335 7	0.011 1	$(9\nu_5^3)^{3f}$	31 \leftarrow 30	164 189.335 7	0.011 1
	32 \leftarrow 31	169 481.999 9	0.022 0		32 \leftarrow 31	169 481.999 9	0.022 0
	33 \leftarrow 32	174 774.257 8	-0.014 4		33 \leftarrow 32	174 774.257 8	-0.014 4
	40 \leftarrow 39	211 809.356 1	0.003 0		40 \leftarrow 39	211 809.356 1	0.003 0
	41 \leftarrow 40	217 098.372 5	-0.005 4		41 \leftarrow 40	217 098.372 5	-0.005 4
	42 \leftarrow 41	222 386.945 3	0.000 9		42 \leftarrow 41	222 386.945 3	0.000 9
	43 \leftarrow 42	227 675.042 4	0.000 8		43 \leftarrow 42	227 675.042 4	0.000 8
	10 \leftarrow 9	52 772.082 8	-0.006 0		10 \leftarrow 9	52 772.082 8	0.013 4
	11 \leftarrow 10	58 048.835 3	-0.006 3		11 \leftarrow 10	58 048.835 3	0.012 6
	12 \leftarrow 11	63 325.459 6	-0.004 3		12 \leftarrow 11	63 325.459 6	0.012 9
	13 \leftarrow 12	68 601.927 1	-0.016 5		13 \leftarrow 12	68 601.927 1	-0.002 5
$(9\nu_5^3)^{3e}$	14 \leftarrow 13	73 878.263 8	-0.004 9	$(9\nu_5^3)^{3f}$	14 \leftarrow 13	73 878.263 8	0.004 0
	15 \leftarrow 14	79 154.435 6	0.008 4		15 \leftarrow 14	79 154.435 6	0.009 7
	16 \leftarrow 15	84 430.403 9	-0.003 1		16 \leftarrow 15	84 430.403 9	-0.012 3
	17 \leftarrow 16	89 706.206 6	0.010 6		17 \leftarrow 16	89 706.206 6	-0.012 5
	18 \leftarrow 17	94 981.803 4	0.021 5		18 \leftarrow 17	94 981.803 4	-0.019 9

$(9\nu_5^5)^{5e}$	19 \leftarrow 18	100 257.173 0	0.020 4 *
	20 \leftarrow 19	105 532.328 4	0.032 6 *
	21 \leftarrow 20	110 807.256 1	0.056 8 *
	22 \leftarrow 21	116 081.927 7	0.077 2 *
	31 \leftarrow 30	163 540.297 0	0.001 2
	32 \leftarrow 31	168 811.693 7	-0.038 6
	33 \leftarrow 32	174 082.771 7	-0.004 7
	40 \leftarrow 39	210 967.985 4	0.003 3
	41 \leftarrow 40	216 235.410 8	0.005 2
	42 \leftarrow 41	221 502.313 8	-0.000 9
	43 \leftarrow 42	226 768.692 1	-0.003 5
	10 \leftarrow 9	52 902.901 2	0.010 6
	11 \leftarrow 10	58 192.732 5	-0.017 8 *
$(9\nu_5^7)^{7e}$	12 \leftarrow 11	63 482.488 2	0.000 9
	13 \leftarrow 12	68 772.078 3	-0.012 1
	14 \leftarrow 13	74 061.545 8	-0.002 7
	15 \leftarrow 14	79 350.861 4	0.011 1
	16 \leftarrow 15	84 640.001 7	0.016 9
	17 \leftarrow 16	89 928.939 2	-0.001 3
	18 \leftarrow 17	95 217.712 7	0.006 2
	19 \leftarrow 18	100 506.258 3	-0.013 1
	20 \leftarrow 19	105 794.613 3	-0.010 8
	21 \leftarrow 20	111 082.750 6	-0.002 7
	22 \leftarrow 21	116 370.647 4	-0.000 5
	31 \leftarrow 30	163 949.269 9	-0.010 0
	32 \leftarrow 31	169 234.180 9	-0.026 9
$(9\nu_5^9)^{9e}$	33 \leftarrow 32	174 518.818 6	0.041 7
	40 \leftarrow 39	211 499.760 8	0.003 9
	41 \leftarrow 40	216 781.047 9	0.002 7
	42 \leftarrow 41	222 061.870 6	-0.001 4
	43 \leftarrow 42	227 342.221 7	-0.004 0
	10 \leftarrow 9	53 034.048 6	0.004 1
	11 \leftarrow 10	58 337.022 1	0.005 9
	12 \leftarrow 11	63 639.874 0	0.009 7
	13 \leftarrow 12	68 942.607 6	0.030 0 *
	14 \leftarrow 13	74 245.128 5	-0.016 3
	15 \leftarrow 14	79 547.558 8	0.004 1
	16 \leftarrow 15	84 849.792 0	-0.004 2
	17 \leftarrow 16	90 151.856 4	-0.001 6
$(9\nu_5^5)^{5f}$	18 \leftarrow 17	95 453.733 4	0.004 4
	19 \leftarrow 18	100 755.386 8	-0.011 1
	20 \leftarrow 19	106 056.852 7	-0.000 9
	21 \leftarrow 20	111 358.093 0	0.008 2
	22 \leftarrow 21	116 659.083 3	0.002 8
	30 \leftarrow 29	159 057.234 6	0.006 4
	31 \leftarrow 30	164 355.591 6	-0.011 0
	32 \leftarrow 31	169 653.626 9	-0.003 3
	33 \leftarrow 32	174 951.283 3	-0.016 7
	40 \leftarrow 39	212 024.054 1	0.011 3
	41 \leftarrow 40	217 318.455 5	0.002 3
	42 \leftarrow 41	222 612.397 2	-0.009 6
	43 \leftarrow 42	227 905.892 8	0.000 2
$(9\nu_5^7)^{7f}$	10 \leftarrow 9	53 034.048 6	0.004 1
	11 \leftarrow 10	58 337.022 1	0.005 9
	12 \leftarrow 11	63 639.874 0	0.009 7
	13 \leftarrow 12	68 942.607 6	0.030 0 *
	14 \leftarrow 13	74 245.128 5	-0.016 3
	15 \leftarrow 14	79 547.558 8	0.004 1
	16 \leftarrow 15	84 849.792 0	-0.004 2
	17 \leftarrow 16	90 151.856 4	-0.001 6
	18 \leftarrow 17	95 453.733 4	0.004 4
	19 \leftarrow 18	100 755.386 8	-0.011 1
	20 \leftarrow 19	106 056.852 7	-0.000 9
	21 \leftarrow 20	111 358.093 0	0.008 2
	22 \leftarrow 21	116 659.083 3	0.002 8
$(9\nu_5^9)^{9f}$	30 \leftarrow 29	159 057.234 6	0.006 4
	31 \leftarrow 30	164 355.591 6	-0.011 0
	32 \leftarrow 31	169 653.626 9	-0.003 3
	33 \leftarrow 32	174 951.283 3	-0.016 7
	40 \leftarrow 39	212 024.054 1	0.011 3
	41 \leftarrow 40	217 318.455 5	0.002 3
	42 \leftarrow 41	222 612.397 2	-0.009 6
	43 \leftarrow 42	227 905.892 8	0.000 2
	10 \leftarrow 9	53 155.848 6	0.002 3
	11 \leftarrow 10	58 470.994 9	0.005 7
	12 \leftarrow 11	63 786.014 1	0.008 0
	13 \leftarrow 12	69 100.876 3	-0.009 0
	19 \leftarrow 18	100 257.173 0	-0.044 3 *
	20 \leftarrow 19	105 532.328 4	-0.061 3 *
	21 \leftarrow 20	110 807.256 1	-0.073 0 *
	22 \leftarrow 21	116 081.927 7	-0.096 6 *
	31 \leftarrow 30	163 541.478 2	0.025 8
	32 \leftarrow 31	168 813.079 4	-0.016 6
	33 \leftarrow 32	174 084.387 6	0.012 6
	40 \leftarrow 39	210 972.245 5	0.000 9
	41 \leftarrow 40	216 240.240 5	0.005 8
	42 \leftarrow 41	221 507.764 7	-0.003 8
	43 \leftarrow 42	226 774.833 7	-0.002 6

	14 ← 13	74 415.617 3	0.001 7		14 ← 13	74 415.617 3	0.001 7
	15 ← 14	79 730.210 4	0.025 1 *		15 ← 14	79 730.210 4	0.025 1 *
	16 ← 15	85 044.581 5	-0.001 7		16 ← 15	85 044.581 5	-0.001 7
	17 ← 16	90 358.792 5	-0.005 2		17 ← 16	90 358.792 5	-0.005 2
	18 ← 17	95 672.818 4	0.000 9		18 ← 17	95 672.818 4	0.000 9
	19 ← 18	100 986.627 2	-0.004 0		19 ← 18	100 986.627 2	-0.004 0
	20 ← 19	106 300.224 1	-0.003 2		20 ← 19	106 300.224 1	-0.003 2
	21 ← 20	111 613.597 1	0.002 6		21 ← 20	111 613.597 1	0.002 6
	22 ← 21	116 926.728 6	0.007 3		22 ← 21	116 926.728 6	0.007 3
	30 ← 29	159 421.737 1	0.015 7		30 ← 29	159 421.737 1	0.015 7
	31 ← 30	164 732.128 1	-0.046 6		31 ← 30	164 732.128 1	-0.046 6
	32 ← 31	170 042.277 5	0.003 2		32 ← 31	170 042.277 5	0.003 2
	33 ← 32	175 352.012 0	0.002 9		33 ← 32	175 352.012 0	0.002 9
	40 ← 39	212 509.003 7	0.009 9		40 ← 39	212 509.003 7	0.009 9
	41 ← 40	217 815.404 1	-0.002 0		41 ← 40	217 815.404 1	-0.002 0
	42 ← 41	223 121.352 8	-0.000 2		42 ← 41	223 121.352 8	-0.000 2
	43 ← 42	228 426.819 1	-0.004 0		43 ← 42	228 426.819 1	-0.004 0
$(10\nu_5^4)^{4e}$				$(10\nu_5^4)^{4f}$			
	10 ← 9	52 965.355 0	-0.006 5		10 ← 9	52 965.355 0	-0.006 5
	11 ← 10	58 261.425 7	0.014 5		11 ← 10	58 261.425 7	0.014 5
	12 ← 11	63 557.332 2	0.010 7		12 ← 11	63 557.332 2	0.010 7
	13 ← 12	68 853.082 0	0.002 3		13 ← 12	68 853.082 0	0.002 3
	14 ← 13	74 148.677 6	0.004 9		14 ← 13	74 148.677 6	0.004 9
	15 ← 14	79 444.104 7	0.016 9		15 ← 14	79 444.104 7	0.016 9
	16 ← 15	84 739.327 0	0.015 2		16 ← 15	84 739.327 0	0.015 2
	17 ← 16	90 034.330 6	-0.001 1		17 ← 16	90 034.330 6	-0.001 1
	18 ← 17	95 329.143 4	0.008 9		18 ← 17	95 329.143 4	0.008 9
	19 ← 18	100 623.695 9	-0.011 1		19 ← 18	100 623.695 9	-0.011 1
	20 ← 19	105 918.016 4	-0.019 5		20 ← 19	105 918.016 4	-0.019 5
	21 ← 20	111 212.086 4	-0.021 6		21 ← 20	111 212.086 4	-0.021 6
	22 ← 21	116 505.891 5	-0.018 3		22 ← 21	116 505.891 5	-0.018 3
	31 ← 30	164 135.737 1	0.021 9		31 ← 30	164 135.737 1	0.021 9
	32 ← 31	169 426.091 4	0.031 9		32 ← 31	169 426.091 4	0.031 9
	33 ← 32	174 715.996 0	0.015 7		33 ← 32	174 715.996 0	0.015 7
	40 ← 39	211 732.338 2	0.008 9		40 ← 39	211 732.338 2	0.008 9
	41 ← 40	217 018.325 9	-0.001 2		41 ← 40	217 018.325 9	-0.001 2
	42 ← 41	222 303.757 0	-0.008 6		42 ← 41	222 303.757 0	-0.008 6
	43 ← 42	227 588.433 4	-0.195 5 *		43 ← 42	227 588.433 4	-0.195 5 *
$(10\nu_5^6)^{6e}$				$(10\nu_5^6)^{6f}$			
	10 ← 9	53 096.251 6	0.006 8		10 ← 9	53 096.251 6	0.006 8
	11 ← 10	58 405.440 5	0.011 3		11 ← 10	58 405.440 5	0.011 3
	13 ← 12	69 023.389 3	-0.020 2		13 ← 12	69 023.389 3	-0.020 2
	14 ← 13	74 332.184 1	0.001 5		14 ← 13	74 332.184 1	0.001 5
	15 ← 14	79 640.807 5	0.011 6		15 ← 14	79 640.807 5	0.011 6
	16 ← 15	84 949.244 4	0.006 6		16 ← 15	84 949.244 4	0.006 6
	17 ← 16	90 257.491 1	-0.006 0		17 ← 16	90 257.491 1	-0.006 0
	18 ← 17	95 565.568 2	0.005 7		18 ← 17	95 565.568 2	0.005 7
	19 ← 18	100 873.409 3	-0.013 1		19 ← 18	100 873.409 3	-0.013 1
	20 ← 19	106 181.071 0	0.005 4		20 ← 19	106 181.071 0	0.005 4
	21 ← 20	111 488.474 9	-0.005 9		21 ← 20	111 488.474 9	-0.005 9
	22 ← 21	116 795.654 1	-0.002 4		22 ← 21	116 795.654 1	-0.002 4
	30 ← 29	159 243.079 2	-0.009 5		30 ← 29	159 243.079 2	-0.009 5
	31 ← 30	164 547.621 3	0.019 4		31 ← 30	164 547.621 3	0.019 4
	32 ← 31	169 851.779 9	0.016 7		32 ← 31	169 851.779 9	0.016 7
	33 ← 32	175 155.540 9	-0.020 3		33 ← 32	175 155.540 9	-0.020 3
	40 ← 39	212 271.046 8	0.005 5		40 ← 39	212 271.046 8	0.005 5
	41 ← 40	217 571.277 6	-0.255 3 *		41 ← 40	217 571.277 6	-0.255 3 *
	42 ← 41	222 871.557 0	-0.004 4		42 ← 41	222 871.557 0	-0.004 4
	43 ← 42	228 171.116 0	0.000 2		43 ← 42	228 171.116 0	0.000 2

$(10\nu_5^8)^{8e}$

10 ← 9	53 214.313 6	0.008 5
11 ← 10	58 535.289 9	-0.004 3
12 ← 11	63 856.166 8	0.009 6
13 ← 12	69 176.882 3	-0.000 3
14 ← 13	74 497.428 1	-0.031 0 *
15 ← 14	79 817.871 5	-0.003 6
16 ← 15	85 138.126 0	0.006 8
17 ← 16	90 458.181 2	0.001 2
18 ← 17	95 778.049 5	0.003 4
19 ← 18	101 097.700 4	-0.005 6
20 ← 19	106 417.138 0	-0.010 3
21 ← 20	111 736.354 0	-0.007 6
22 ← 21	117 055.334 3	-0.000 1
30 ← 29	159 597.082 2	-0.012 3
31 ← 30	164 913.408 3	0.017 4
32 ← 31	170 229.337 7	0.004 5
33 ← 32	175 544.951 0	0.041 0
40 ← 39	212 742.751 7	-0.010 1
41 ← 40	218 055.006 9	-0.000 4
42 ← 41	223 366.416 2	-0.369 4 *
43 ← 42	228 678.090 0	0.004 5

 $(10\nu_5^{10})^{10e}$

11 ← 10	58 660.460 9	0.009 9
12 ← 11	63 992.681 1	-0.000 4
13 ← 12	69 324.773 1	0.001 4
14 ← 13	74 656.714 5	0.004 5
15 ← 14	79 988.498 2	0.013 5
17 ← 16	90 651.490 2	-0.006 4
18 ← 17	95 982.708 3	-0.002 2
19 ← 18	101 313.708 5	-0.005 6
20 ← 19	106 644.485 1	-0.010 7
21 ← 20	111 975.039 0	-0.005 0
22 ← 21	117 305.348 5	0.001 5
30 ← 29	159 937.540 2	-0.008 4
31 ← 30	165 265.143 4	0.021 5
32 ← 31	170 592.264 7	-0.069 3 *
33 ← 32	175 919.182 8	0.009 7
40 ← 39	213 195.639 4	0.002 0
41 ← 40	218 519.200 6	0.122 4 *
42 ← 41	223 842.040 4	-0.002 1
43 ← 42	229 164.518 2	-0.000 5

 $(11\nu_5^7)^{7e}$

10 ← 9	53 279.849 5	0.004 6
11 ← 10	58 607.392 1	0.009 6
12 ← 11	63 934.777 3	-0.015 0
14 ← 13	74 589.175 4	-0.007 2
15 ← 14	79 916.147 3	0.007 5
16 ← 15	85 242.943 0	0.020 1
17 ← 16	90 569.520 0	-0.000 3
18 ← 17	95 895.923 2	0.002 7
19 ← 18	101 222.102 5	-0.009 3
20 ← 19	106 548.075 0	-0.007 7
21 ← 20	111 873.818 1	-0.003 5
22 ← 21	117 199.319 5	0.002 7
30 ← 29	159 793.111 8	-0.008 5
31 ← 30	165 115.893 5	-0.009 0
32 ← 31	170 438.306 7	-0.018 8
33 ← 32	175 760.391 7	0.014 0

 $(10\nu_5^8)^{8f}$

10 ← 9	53 214.313 6	0.008 5
11 ← 10	58 535.289 9	-0.004 3
12 ← 11	63 856.166 8	0.009 6
13 ← 12	69 176.882 3	-0.000 3
14 ← 13	74 497.428 1	-0.031 0 *
15 ← 14	79 817.871 5	-0.003 6
16 ← 15	85 138.126 0	0.006 8
17 ← 16	90 458.181 2	0.001 2
18 ← 17	95 778.049 5	0.003 4
19 ← 18	101 097.700 4	-0.005 6
20 ← 19	106 417.138 0	-0.010 3
21 ← 20	111 736.354 0	-0.007 6
22 ← 21	117 055.334 3	-0.000 1
30 ← 29	159 597.082 2	-0.012 3
31 ← 30	164 913.408 3	0.017 4
32 ← 31	170 229.337 7	0.004 5
33 ← 32	175 544.951 0	0.041 0
40 ← 39	212 742.751 7	-0.010 1
41 ← 40	218 055.006 9	-0.000 4
42 ← 41	223 366.416 2	-0.369 4 *
43 ← 42	228 678.090 0	0.004 5

 $(10\nu_5^{10})^{10f}$

11 ← 10	58 660.460 9	0.009 9
12 ← 11	63 992.681 1	-0.000 4
13 ← 12	69 324.773 1	0.001 4
14 ← 13	74 656.714 5	0.004 5
15 ← 14	79 988.498 2	0.013 5
17 ← 16	90 651.490 2	-0.006 4
18 ← 17	95 982.708 3	-0.002 2
19 ← 18	101 313.708 5	-0.005 6
20 ← 19	106 644.485 1	-0.010 7
21 ← 20	111 975.039 0	-0.005 0
22 ← 21	117 305.348 5	0.001 5
30 ← 29	159 937.540 2	-0.008 4
31 ← 30	165 265.143 4	0.021 5
32 ← 31	170 592.264 7	-0.069 3 *
33 ← 32	175 919.182 8	0.009 7
40 ← 39	213 195.639 4	0.002 0
41 ← 40	218 519.200 6	0.122 4 *
42 ← 41	223 842.040 4	-0.002 1
43 ← 42	229 164.518 2	-0.000 5

 $(11\nu_5^7)^{7f}$

10 ← 9	53 279.849 5	0.004 6
11 ← 10	58 607.392 1	0.009 6
12 ← 11	63 934.777 3	-0.015 0
14 ← 13	74 589.175 4	-0.007 2
15 ← 14	79 916.147 3	0.007 5
16 ← 15	85 242.943 0	0.020 1
17 ← 16	90 569.520 0	-0.000 3
18 ← 17	95 895.923 2	0.002 7
19 ← 18	101 222.102 5	-0.009 3
20 ← 19	106 548.075 0	-0.007 7
21 ← 20	111 873.818 1	-0.003 5
22 ← 21	117 199.319 5	0.002 7
30 ← 29	159 793.111 8	-0.008 5
31 ← 30	165 115.893 5	-0.009 0
32 ← 31	170 438.306 7	-0.018 8
33 ← 32	175 760.391 7	0.014 0

$(11\nu_5^9)^{9e}$	40 ← 39	213 003.405 0	0.012 1
	41 ← 40	218 322.063 4	-0.000 6
	42 ← 41	223 640.261 4	0.000 7
	43 ← 42	228 957.964 1	-0.007 4

	10 ← 9	53 389.022 3	0.005 1
	11 ← 10	58 727.462 9	-0.002 5
	12 ← 11	64 065.780 9	-0.003 2
	13 ← 12	69 403.952 9	-0.008 5
	14 ← 13	74 741.986 1	0.000 4
	15 ← 14	80 079.900 2	0.055 1 *
	16 ← 15	85 417.515 9	-0.012 0
	17 ← 16	90 755.055 2	0.032 8
	18 ← 17	96 092.320 4	0.003 6
	19 ← 18	101 429.386 3	-0.013 1
	20 ← 19	106 766.247 8	-0.010 5
	21 ← 20	112 102.896 3	0.014 4
	22 ← 21	117 439.252 8	-0.005 7
	30 ← 29	160 119.978 3	0.007 0
	31 ← 30	165 453.595 8	-0.001 6
	33 ← 32	176 119.722 5	-0.023 3
	40 ← 39	213 438.455 7	0.003 6
	41 ← 40	218 767.920 3	0.006 5
	42 ← 41	224 096.891 3	-0.003 9
	43 ← 42	229 425.382 0	-0.002 8

 $(11\nu_5^{11})^{11e}$

	12 ← 11	64 196.059 7	-0.006 6
	13 ← 12	69 545.102 1	0.012 7
	14 ← 13	74 893.945 8	-0.011 1
	15 ← 14	80 242.671 1	0.014 5
	16 ← 15	85 591.187 6	0.011 0
	17 ← 16	90 939.476 2	-0.028 9 *
	18 ← 17	96 287.628 7	-0.001 3
	19 ← 18	101 635.528 0	-0.011 4
	20 ← 19	106 983.217 1	-0.004 3
	21 ← 20	112 330.660 6	-0.003 4
	22 ← 21	117 677.857 4	0.002 1
	30 ← 29	160 444.917 8	0.008 5
	31 ← 30	165 789.272 8	-0.030 3
	32 ← 31	171 133.332 6	0.006 0
	33 ← 32	176 476.973 8	0.005 7
	40 ← 39	213 870.756 9	-0.009 4
	41 ← 40	219 210.953 4	0.027 8
	42 ← 41	224 550.589 7	-0.006 8
	43 ← 42	229 889.758 5	-0.008 8

 $(12\nu_5^8)^{8e}$

	15 ← 14	80 181.248 7	0.010 5
	17 ← 16	90 869.890 2	0.004 5
	18 ← 17	96 213.901 6	-0.001 9
	19 ← 18	101 557.698 1	-0.001 8
	20 ← 19	106 901.236 0	-0.025 4
	21 ← 20	112 244.579 8	0.005 3
	22 ← 21	117 587.632 6	0.007 1
	30 ← 29	160 320.925 6	0.042 4
	31 ← 30	165 660.908 7	-0.014 3
	32 ← 31	171 000.534 8	-0.016 6
	33 ← 32	176 339.553 9	-0.198 2 *

 $(12\nu_5^{10})^{10e}$

	16 ← 15	85 674.124 9	-0.076 1
--	---------	--------------	----------

$(11\nu_5^9)^{9f}$	40 ← 39	213 003.405 0	0.012 1
	41 ← 40	218 322.063 4	-0.000 6
	42 ← 41	223 640.261 4	0.000 7
	43 ← 42	228 957.964 1	-0.007 4

	10 ← 9	53 389.022 3	0.005 1
	11 ← 10	58 727.462 9	-0.002 5
	12 ← 11	64 065.780 9	-0.003 2
	13 ← 12	69 403.952 9	-0.008 5
	14 ← 13	74 741.986 1	0.000 4
	15 ← 14	80 079.900 2	0.055 1 *
	16 ← 15	85 417.515 9	-0.012 0
	17 ← 16	90 755.055 2	0.032 8
	18 ← 17	96 092.320 4	0.003 6
	19 ← 18	101 429.386 3	-0.013 1
	20 ← 19	106 766.247 8	-0.010 5
	21 ← 20	112 102.896 3	0.014 4
	22 ← 21	117 439.252 8	-0.005 7
	30 ← 29	160 119.978 3	0.007 0
	31 ← 30	165 453.595 8	-0.001 6
	33 ← 32	176 119.722 5	-0.023 3
	40 ← 39	213 438.455 7	0.003 6
	41 ← 40	218 767.920 3	0.006 5
	42 ← 41	224 096.891 3	-0.003 9
	43 ← 42	229 425.382 0	-0.002 8

 $(11\nu_5^{11})^{11f}$

	12 ← 11	64 196.059 7	-0.006 6
	13 ← 12	69 545.102 1	0.012 7
	14 ← 13	74 893.945 8	-0.011 1
	15 ← 14	80 242.671 1	0.014 5
	16 ← 15	85 591.187 6	0.011 0
	17 ← 16	90 939.476 2	-0.028 9 *
	18 ← 17	96 287.628 7	-0.001 3
	19 ← 18	101 635.528 0	-0.011 4
	20 ← 19	106 983.217 1	-0.004 3
	21 ← 20	112 330.660 6	-0.003 4
	22 ← 21	117 677.857 4	0.002 1
	30 ← 29	160 444.917 8	0.008 5
	31 ← 30	165 789.272 8	-0.030 3
	32 ← 31	171 133.332 6	0.006 0
	33 ← 32	176 476.973 8	0.005 7
	40 ← 39	213 870.756 9	-0.009 4
	41 ← 40	219 210.953 4	0.027 8
	42 ← 41	224 550.589 7	-0.006 8
	43 ← 42	229 889.758 5	-0.008 8

 $(12\nu_5^8)^{8f}$

	15 ← 14	80 181.248 7	0.010 5
	17 ← 16	90 869.890 2	0.004 5
	18 ← 17	96 213.901 6	-0.001 9
	19 ← 18	101 557.698 1	-0.001 8
	20 ← 19	106 901.236 0	-0.025 4
	21 ← 20	112 244.579 8	0.005 3
	22 ← 21	117 587.632 6	0.007 1
	30 ← 29	160 320.925 6	0.042 4
	31 ← 30	165 660.908 7	-0.014 3
	32 ← 31	171 000.534 8	-0.016 6
	33 ← 32	176 339.553 9	-0.198 2 *

 $(12\nu_5^{10})^{10f}$

	16 ← 15	85 674.124 9	-0.076 1
--	---------	--------------	----------

$(12\nu_5^{12})^{12e}$	17 \leftarrow 16	91 026.916 3	0.017 0	$(12\nu_5^{12})^{12f}$	17 \leftarrow 16	91 026.916 3	0.017 0
	18 \leftarrow 17	96 379.278 3	0.053 4		18 \leftarrow 17	96 379.278 3	0.053 4
	19 \leftarrow 18	101 731.182 5	0.046 8		19 \leftarrow 18	101 731.182 5	0.046 8
	20 \leftarrow 19	107 082.610 7	0.030 6		20 \leftarrow 19	107 082.610 7	0.030 6
	21 \leftarrow 20	112 433.480 3	-0.015 4		21 \leftarrow 20	112 433.480 3	-0.015 4
	22 \leftarrow 21	117 783.737 0	-0.068 9		22 \leftarrow 21	117 783.737 0	-0.068 9
	30 \leftarrow 29	160 548.604 3	0.143 7		30 \leftarrow 29	160 548.604 3	0.143 7
	31 \leftarrow 30	165 885.988 7	-0.099 8		31 \leftarrow 30	165 885.988 7	-0.099 8
	15 \leftarrow 14	80 493.216 8	0.007 5 *		15 \leftarrow 14	80 493.216 8	0.007 5 *
	16 \leftarrow 15	85 858.416 1	0.013 3 *		16 \leftarrow 15	85 858.416 1	0.013 3 *
$(\nu_4^1)^{1e}$	17 \leftarrow 16	91 223.283 5	-0.115 5 *	$(\nu_4^1)^{1f}$	17 \leftarrow 16	91 223.283 5	-0.115 5 *
	18 \leftarrow 17	96 588.126 3	-0.059 1 *		18 \leftarrow 17	96 588.126 3	-0.059 1 *
	19 \leftarrow 18	101 952.744 0	-0.005 8		19 \leftarrow 18	101 952.744 0	-0.005 8
	20 \leftarrow 19	107 317.075 4	-0.004 5		20 \leftarrow 19	107 317.075 4	-0.004 5
	21 \leftarrow 20	112 681.168 6	0.005 2		21 \leftarrow 20	112 681.168 6	0.005 2
	22 \leftarrow 21	118 044.993 8	0.005 8		22 \leftarrow 21	118 044.993 8	0.005 8
	30 \leftarrow 29	160 944.795 9	0.002 8		30 \leftarrow 29	160 944.795 9	0.002 8
	31 \leftarrow 30	166 305.734 0	-0.002 2		31 \leftarrow 30	166 305.734 0	-0.002 2
	33 \leftarrow 32	177 026.462 3	-0.003 7		33 \leftarrow 32	177 026.462 3	-0.003 7
	40 \leftarrow 39	214 535.594 6	-0.008 2		40 \leftarrow 39	214 535.594 6	-0.008 2
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0e}$	41 \leftarrow 40	219 892.196 9	0.011 8	$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0f}$	41 \leftarrow 40	219 892.196 9	0.011 8
	42 \leftarrow 41	225 248.260 7	-0.004 0		42 \leftarrow 41	225 248.260 7	-0.004 0
	11 \leftarrow 10	56 578.898 9	0.028 1 *		11 \leftarrow 10	56 634.759 5	0.018 4 *
	12 \leftarrow 11				12 \leftarrow 11	61 782.616 7	-0.010 0
	13 \leftarrow 12	66 864.545 8	-0.019 2		13 \leftarrow 12	66 930.304 5	-0.018 2
	14 \leftarrow 13	72 007.156 3	-0.005 0		14 \leftarrow 13	72 077.809 2	-0.004 4
	15 \leftarrow 14	77 149.582 8	0.009 8		15 \leftarrow 14	77 225.092 9	0.009 4
	16 \leftarrow 15	82 291.802 1	0.015 4		16 \leftarrow 15	82 372.130 4	0.013 6
	17 \leftarrow 16	87 433.797 1	0.007 6		17 \leftarrow 16	87 518.896 2	-0.001 6
	18 \leftarrow 17	92 575.569 1	0.001 1		18 \leftarrow 17	92 665.412 2	0.001 3
	19 \leftarrow 18	97 717.112 2	0.002 9		19 \leftarrow 18	97 811.654 5	0.013 9
	20 \leftarrow 19	102 858.392 1	-0.008 1		20 \leftarrow 19	102 957.564 3	-0.006 8
	21 \leftarrow 20	107 999.417 6	-0.009 9		21 \leftarrow 20	108 103.181 7	-0.005 3
	22 \leftarrow 21	113 140.174 5	-0.003 8		22 \leftarrow 21	113 248.473 4	0.000 7
	23 \leftarrow 22	118 280.646 8	0.007 5		23 \leftarrow 22	118 393.419 6	0.006 8
	31 \leftarrow 30	159 392.340 7	0.009 6		31 \leftarrow 30	159 538.654 1	0.012 7
	32 \leftarrow 31	164 529.643 7	0.045 9 *		32 \leftarrow 31	164 679.752 5	-0.026 5
	33 \leftarrow 32	169 666.432 4	-0.012 2		33 \leftarrow 32	169 820.419 3	0.001 4
	34 \leftarrow 33	174 802.859 9	0.001 3		34 \leftarrow 33	174 960.530 2	-0.013 0
	41 \leftarrow 40	210 744.556 1	0.000 7		41 \leftarrow 40	210 925.787 6	0.006 1
	42 \leftarrow 41	215 877.044 1	0.000 5		42 \leftarrow 41	216 061.256 1	-0.004 8
	43 \leftarrow 42	221 008.982 7	-0.000 8		43 \leftarrow 42	221 196.094 0	0.000 7
	44 \leftarrow 43	226 140.362 4	0.000 1		44 \leftarrow 43	226 330.264 4	0.000 2
	11 \leftarrow 10	56 720.544 3	0.070 1 *		11 \leftarrow 10	56 848.308 6	0.065 8 *
	12 \leftarrow 11	61 876.412 1	0.007 0		12 \leftarrow 11	62 015.608 3	0.006 3
	13 \leftarrow 12	67 032.194 3	-0.017 6		13 \leftarrow 12	67 182.775 1	-0.013 4
	14 \leftarrow 13	72 187.880 8	-0.003 7		14 \leftarrow 13	72 349.786 8	-0.001 3
	15 \leftarrow 14	77 343.421 1	0.008 6		15 \leftarrow 14	77 516.594 1	0.007 6
	16 \leftarrow 15	82 498.797 9	0.012 2		16 \leftarrow 15	82 683.180 2	0.010 6
	17 \leftarrow 16	87 653.998 8	0.004 9		17 \leftarrow 16	87 849.521 0	-0.002 1
	18 \leftarrow 17	92 809.025 2	-0.001 5		18 \leftarrow 17	93 015.632 1	-0.000 8
	19 \leftarrow 18	97 963.884 7	0.010 6		19 \leftarrow 18	98 181.491 4	0.006 5
	20 \leftarrow 19	103 118.513 9	-0.011 9		20 \leftarrow 19	103 347.060 7	-0.004 3
	21 \leftarrow 20	108 272.957 4	-0.014 3		21 \leftarrow 20	108 512.348 1	-0.011 2
	22 \leftarrow 21	113 427.203 3	0.001 8		22 \leftarrow 21	113 677.351 7	-0.001 9
	23 \leftarrow 22	118 581.206 8	0.001 6		23 \leftarrow 22	118 842.036 3	0.002 2

$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{2e}$	31 ← 30	159 803.883 6	-0.002 2	$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{2f}$	31 ← 30	160 146.527 2	0.003 4
	32 ← 31	164 955.421 9	0.019 7		32 ← 31	165 307.773 5	0.012 5
	33 ← 32	170 106.602 1	0.009 6		33 ← 32	170 468.571 8	0.023 8
	34 ← 33	175 257.435 4	-0.011 5		34 ← 33	175 628.841 2	-0.030 2
	41 ← 40	211 303.194 7	-0.006 3		41 ← 40	211 737.050 9	-0.002 8
	42 ← 41	216 451.021 2	0.003 7		42 ← 41	216 893.200 8	0.002 0
	43 ← 42	221 598.415 2	0.004 1		43 ← 42	222 048.768 5	0.004 4
	44 ← 43	226 745.369 5	-0.002 7		44 ← 43	227 203.733 5	-0.003 6
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^0)^{1e}$	12 ← 11	61 971.348 6	0.029 2 *	$(\nu_4^1 + 2\nu_5^0)^{1f}$	12 ← 11	61 972.268 4	-0.003 0 *
	13 ← 12	67 134.841 2	-0.008 9		13 ← 12	67 136.036 8	-0.025 4
	14 ← 13	72 298.212 2	0.010 3		14 ← 13	72 299.720 6	0.003 3
	15 ← 14	77 461.377 9	0.016 8		15 ← 14	77 463.236 3	0.010 0
	16 ← 15	82 624.310 9	-0.003 3		16 ← 15	82 626.593 9	0.015 0
	17 ← 16	87 787.056 9	0.009 5		17 ← 16	87 789.768 7	0.004 3
	18 ← 17	92 949.547 0	-0.000 0		18 ← 17	92 952.774 3	0.001 6
	19 ← 18	98 111.800 7	0.001 2		19 ← 18	98 115.601 3	0.008 2
	20 ← 19	103 273.779 9	-0.011 3		20 ← 19	103 278.209 3	-0.005 9
	21 ← 20	108 435.496 5	-0.012 1		21 ← 20	108 440.620 6	-0.008 1
	22 ← 21	113 596.937 5	-0.000 6		22 ← 21	113 602.824 9	0.001 9
	23 ← 22	118 758.063 0	-0.003 2		23 ← 22	118 764.784 7	-0.003 1
	31 ← 30	160 034.632 7	0.011 5		31 ← 30	160 050.989 9	-0.000 4
	32 ← 31	165 192.439 4	0.008 4		32 ← 31	165 210.432 9	0.013 3
	33 ← 32	170 349.810 2	0.004 9		33 ← 32	170 369.528 3	0.013 3
	34 ← 33	175 506.719 0	-0.012 0		34 ← 33	175 528.221 7	-0.044 4
41 ← 40	211 591.551 7	0.006 8	41 ← 40	211 629.003 7	-0.002 4		
42 ← 41	216 744.397 5	-0.012 0	42 ← 41	216 784.629 3	0.002 4		
43 ← 42	221 896.727 4	0.019 2	43 ← 42	221 939.813 9	0.004 4		
44 ← 43	227 048.415 7	-0.012 3	44 ← 43	227 094.541 8	-0.001 7		
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1e}$	11 ← 10	56 474.778 5	0.036 6 *	$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1f}$	11 ← 10	56 510.829 6	0.015 8 *
	12 ← 11	61 608.402 6	-0.000 3		12 ← 11	61 647.828 3	-0.002 3
	13 ← 12	66 741.935 5	-0.022 7		13 ← 12	66 784.737 0	-0.024 8
	14 ← 13	71 875.395 6	-0.003 7		14 ← 13	71 921.592 9	-0.007 4
	15 ← 14	77 008.718 7	0.001 3		15 ← 14	77 058.344 0	0.004 8
	16 ← 15	82 141.913 2	0.009 1		16 ← 15	82 194.984 4	0.012 8
	17 ← 16	87 274.953 9	0.003 1		17 ← 16	87 331.497 1	0.006 5
	18 ← 17	92 407.849 1	0.000 0		18 ← 17	92 467.886 4	-0.003 0
	19 ← 18	97 540.600 1	0.009 7		19 ← 18	97 604.170 2	0.008 9
	20 ← 19	102 673.161 8	-0.004 7		20 ← 19	102 740.293 0	-0.006 4
	21 ← 20	107 805.559 6	-0.009 4		21 ← 20	107 876.292 9	-0.004 3
	22 ← 21	112 937.796 6	0.006 9		22 ← 21	113 012.155 7	0.007 8
	23 ← 22	118 069.827 4	0.007 0		23 ← 22	118 147.849 1	0.003 9
	31 ← 30	159 118.273 3	0.009 4		31 ← 30	159 227.144 5	0.011 8
	32 ← 31	164 248.230 5	0.003 4		32 ← 31	164 361.138 9	-0.026 0
	33 ← 32	169 377.937 2	0.014 8		33 ← 32	169 494.974 8	-0.007 1
34 ← 33	174 507.322 7	-0.019 8	34 ← 33	174 628.611 4	0.033 2		
41 ← 40	210 404.975 8	-0.005 4	41 ← 40	210 557.103 5	-0.007 5		
42 ← 41	215 531.942 7	-0.005 0	42 ← 41	215 688.738 0	-0.009 5		
43 ← 42	220 658.574 1	-0.003 7	43 ← 42	220 820.118 6	0.002 2		
44 ← 43	225 784.875 8	0.010 6	44 ← 43	225 951.222 5	0.009 4		
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1e}$	11 ← 10	56 944.467 1	0.023 7 *	$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1f}$	11 ← 10	56 979.881 1	0.015 4 *
	12 ← 11	62 120.804 8	0.011 1		12 ← 11	62 159.302 0	0.005 3
	13 ← 12	67 297.020 6	-0.014 5		13 ← 12	67 338.566 0	-0.016 6
	14 ← 13	72 473.153 1	-0.005 5		14 ← 13	72 517.709 8	-0.001 4
	15 ← 14	77 649.170 8	0.015 6		15 ← 14	77 696.677 6	0.006 9
	16 ← 15	82 825.014 7	-0.001 0		16 ← 15	82 875.459 3	0.010 5
	17 ← 16	88 000.732 5	0.001 4		17 ← 16	88 054.034 2	0.000 6

	18 ← 17	93 176.294 7	0.002 4		18 ← 17	93 232.421 3	0.008 2
	19 ← 18	98 351.694 6	0.004 4		19 ← 18	98 410.579 4	0.004 1
	20 ← 19	103 526.910 8	-0.005 1		20 ← 19	103 588.500 0	-0.008 1
	21 ← 20	108 701.953 3	-0.006 9		21 ← 20	108 766.188 1	-0.011 6
	22 ← 21	113 876.809 0	-0.005 0		22 ← 21	113 943.637 6	-0.000 5
	31 ← 30	160 440.455 0	0.020 1		31 ← 30	160 527.208 8	-0.014 1
	32 ← 31	165 612.885 3	-0.001 1		32 ← 31	165 701.499 4	0.024 4
	33 ← 32	170 785.066 6	0.018 8		33 ← 32	170 875.335 4	-0.008 1
	34 ← 33	175 956.895 1	-0.015 1		34 ← 33	176 048.835 4	0.018 6
	41 ← 40	212 150.808 7	-0.005 4		41 ← 40	212 251.080 1	-0.001 9
	42 ← 41	217 319.960 9	0.002 3		42 ← 41	217 420.969 2	-0.004 8
	43 ← 42	222 488.725 5	0.002 7		43 ← 42	222 590.369 0	0.002 6
	44 ← 43	227 657.096 6	-0.001 0		44 ← 43	227 759.249 5	0.001 7
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{3e}$				$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{3f}$			
	11 ← 10	57 042.703 0	0.007 7		11 ← 10	57 042.703 0	0.007 7
	12 ← 11	62 227.848 9	0.015 9		12 ← 11	62 227.848 9	0.015 9
	13 ← 12	67 412.820 8	-0.003 7		13 ← 12	67 412.820 8	-0.003 7
	14 ← 13	72 597.666 7	0.009 0		14 ← 13	72 597.666 7	0.009 0
	15 ← 14	77 782.334 8	0.014 3		15 ← 14	77 782.334 8	0.014 3
	16 ← 15	82 966.823 1	0.022 2 *		16 ← 15	82 966.823 1	0.022 2 *
	17 ← 16	88 151.088 4	0.001 3		17 ← 16	88 151.088 4	0.001 3
	18 ← 17	93 335.165 3	-0.001 7		18 ← 17	93 335.165 3	-0.001 7
	19 ← 18	98 519.030 5	0.001 7		19 ← 18	98 519.030 5	0.001 7
	20 ← 19	103 702.647 9	-0.012 8		20 ← 19	103 702.647 9	-0.012 8
	21 ← 20	108 886.030 3	-0.020 5		21 ← 20	108 886.030 3	-0.020 5
	22 ← 21	114 069.179 0	-0.008 4		22 ← 21	114 069.179 0	-0.008 4
	31 ← 30	160 704.105 2	0.009 2		31 ← 30	160 704.105 2	0.009 2
	32 ← 31	165 884.044 1	-0.019 0		32 ← 31	165 884.044 1	-0.019 0
	33 ← 32	171 063.664 9	0.013 6		33 ← 32	171 063.664 9	0.013 6
	34 ← 33	176 242.867 2	0.017 7		34 ← 33	176 242.867 2	0.017 7
	41 ← 40	212 485.416 6	0.007 5		41 ← 40	212 485.416 6	0.007 5
	42 ← 41	217 661.107 1	0.006 3		42 ← 41	217 661.107 1	0.006 3
	43 ← 42	222 836.307 6	0.000 3		43 ← 42	222 836.307 6	0.000 3
	44 ← 43	228 011.007 3	-0.011 1		44 ← 43	228 011.007 3	-0.011 1
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^1)^{2e}$				$(\nu_4^1 + 3\nu_5^1)^{2f}$			
	11 ← 10	56 767.107 4	-0.006 1 *		11 ← 10	56 767.107 4	0.047 6 *
	12 ← 11	61 927.222 9	-0.036 1 *		12 ← 11	61 927.222 9	0.013 9 *
	13 ← 12	67 087.247 5	-0.026 3		13 ← 12	67 087.247 5	0.017 9
	14 ← 13	72 247.125 7	-0.021 5		14 ← 13	72 247.125 7	0.014 7
	15 ← 14	77 406.857 3	-0.011 1		15 ← 14	77 406.857 3	0.014 8
	16 ← 15	82 566.431 4	0.004 9		16 ← 15	82 566.431 4	0.018 2
	17 ← 16	87 725.810 0	-0.000 8		17 ← 16	87 725.810 0	-0.002 6
	18 ← 17	92 885.018 4	0.007 9		18 ← 17	92 885.018 4	-0.011 6
	19 ← 18	98 044.032 7	0.017 7		19 ← 18	98 044.032 7	-0.021 8
	20 ← 19	103 202.841 3	0.027 9		20 ← 19	103 202.841 3	-0.034 2
	21 ← 20	108 361.428 2	0.033 1 *		21 ← 20	108 361.428 2	-0.054 0 *
	22 ← 21	113 519.804 8	0.055 4 *		22 ← 21	113 519.804 8	-0.059 2 *
	23 ← 22	118 677.936 8	0.071 1 *		23 ← 22	118 677.936 8	-0.073 3 *
	31 ← 30	159 932.951 6	-0.005 7		31 ← 30	159 933.434 7	0.026 3
	32 ← 31	165 088.450 1	-0.006 4		32 ← 31	165 088.973 6	0.022 6
	33 ← 32	170 243.596 0	-0.016 8		33 ← 32	170 244.161 0	0.010 3
	34 ← 33	175 398.408 6	-0.007 1		34 ← 33	175 399.013 2	0.016 4
	41 ← 40	211 471.278 2	-0.008 2		41 ← 40	211 472.057 5	-0.058 4 *
	42 ← 41	216 622.900 2	0.003 6		42 ← 41	216 623.741 0	-0.005 4
	43 ← 42	221 774.063 2	0.000 6		43 ← 42	221 774.918 2	-0.008 5
	44 ← 43	226 924.778 1	0.003 7		44 ← 43	226 925.654 8	0.008 8
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{2e}$				$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{2f}$			
	10 ← 9	52 012.225 7	0.070 2 *		10 ← 9	52 012.225 7	0.008 3 *
	11 ← 10	57 213.038 6	0.084 1 *		11 ← 10	57 213.038 6	0.004 7 *

	12 ← 11	62 413.683 7	0.049 3 *		12 ← 11	62 413.683 7	-0.050 9 *
	13 ← 12	67 614.253 6	0.069 2 *		13 ← 12	67 614.253 6	-0.055 3 *
	14 ← 13	72 814.679 3	0.085 6 *		14 ← 13	72 814.679 3	-0.066 9 *
	15 ← 14	78 014.975 1	0.123 8 *		15 ← 14	78 014.975 1	-0.060 8 *
	16 ← 15	83 215.087 7	0.141 2 *		16 ← 15	83 215.087 7	-0.079 8 *
	17 ← 16	88 415.015 9	0.147 7 *		17 ← 16	88 415.015 9	-0.114 6 *
	18 ← 17	93 614.759 5	0.153 8 *		18 ← 17	93 614.759 5	-0.154 6 *
	20 ← 19	104 013.492 1	0.007 8		20 ← 19	104 013.888 8	-0.012 1
	21 ← 20	109 212.598 6	-0.005 0		21 ← 20	109 213.085 1	0.002 3
	22 ← 21	114 411.492 5	-0.002 6		22 ← 21	114 412.058 8	0.015 9
	31 ← 30	161 189.452 0	-0.002 0		31 ← 30	161 190.924 6	-0.014 2
	32 ← 31	166 385.491 4	0.028 4		32 ← 31	166 387.107 8	0.015 6
	33 ← 32	171 581.087 2	-0.035 8		33 ← 32	171 582.856 0	-0.049 7
	34 ← 33	176 776.427 3	0.004 3		34 ← 33	176 778.366 7	-0.001 7
	41 ← 40	213 132.506 3	-0.001 0		41 ← 40	213 135.881 4	0.008 2
	42 ← 41	218 324.531 0	0.005 2		42 ← 41	218 328.142 8	0.005 1
	43 ← 42	223 516.084 6	0.001 0		43 ← 42	223 519.958 6	0.005 7
	44 ← 43	228 707.165 6	-0.003 8		44 ← 43	228 711.295 6	-0.012 3
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{4e}$				$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{4f}$			
	10 ← 9	52 058.789 8	-0.009 4		10 ← 9	52 058.789 8	-0.009 4
	11 ← 10	57 264.251 2	-0.001 5		11 ← 10	57 264.251 2	-0.001 5
	12 ← 11	62 469.587 7	0.003 4		12 ← 11	62 469.587 7	0.003 4
	13 ← 12	67 674.771 2	-0.012 0		13 ← 12	67 674.771 2	-0.012 0
	14 ← 13	72 879.837 4	-0.000 7		14 ← 13	72 879.837 4	-0.000 7
	15 ← 14	78 084.750 2	0.012 1		15 ← 14	78 084.750 2	0.012 1
	16 ← 15	83 289.485 7	0.013 6		16 ← 15	83 289.485 7	0.013 6
	17 ← 16	88 494.034 7	0.005 5		17 ← 16	88 494.034 7	0.005 5
	18 ← 17	93 698.402 6	0.004 3		18 ← 17	93 698.402 6	0.004 3
	19 ← 18	98 902.568 0	-0.000 4		19 ← 18	98 902.568 0	-0.000 4
	20 ← 19	104 106.497 0	-0.031 5 *		20 ← 19	104 106.497 0	-0.031 5 *
	21 ← 20	109 310.248 6	-0.019 1		21 ← 20	109 310.248 6	-0.019 1
	22 ← 21	114 513.774 8	-0.000 1		22 ← 21	114 513.774 8	-0.000 1
	31 ← 30	161 333.105 3	0.008 6		31 ← 30	161 333.105 3	0.008 6
	32 ← 31	166 533.682 8	-0.000 6		32 ← 31	166 533.682 8	-0.000 6
	33 ← 32	171 733.911 4	-0.006 8		33 ← 32	171 733.911 4	-0.006 8
	34 ← 33	176 933.799 7	0.009 3		34 ← 33	176 933.799 7	0.009 3
	41 ← 40	213 321.842 8	0.006 8		41 ← 40	213 321.842 8	0.006 8
	42 ← 41	218 518.410 8	-0.008 8		42 ← 41	218 518.410 8	-0.008 8
	43 ← 42	223 714.543 4	-0.000 6		43 ← 42	223 714.543 4	-0.000 6
	44 ← 43	228 910.201 1	0.002 4		44 ← 43	228 910.201 1	0.002 4
$(\nu_4^1 + 4\nu_5^2)^{3e}$				$(\nu_4^1 + 4\nu_5^2)^{3f}$			
	11 ← 10	57 000.935 1	-0.002 6		11 ← 10	57 000.935 1	-0.002 6
	12 ← 11	62 182.364 7	0.006 1		12 ← 11	62 182.364 7	0.006 1
	13 ← 12	67 363.668 5	0.014 7		13 ← 12	67 363.668 5	0.014 7
	14 ← 13	72 544.813 7	0.000 9		14 ← 13	72 544.813 7	0.000 9
	15 ← 14	77 725.828 9	0.003 8		15 ← 14	77 725.828 9	0.003 8
	16 ← 15	82 906.737 4	0.057 1 *		16 ← 15	82 906.737 4	0.057 1 *
	17 ← 16	88 087.363 7	-0.004 3		17 ← 16	88 087.363 7	-0.004 3
	18 ← 17	93 267.878 9	0.001 2		18 ← 17	93 267.878 9	0.001 2
	19 ← 18	98 448.196 7	-0.002 5		19 ← 18	98 448.196 7	-0.002 5
	20 ← 19	103 628.314 5	-0.007 4		20 ← 19	103 628.314 5	-0.007 4
	21 ← 20	108 808.230 1	-0.005 5		21 ← 20	108 808.230 1	-0.005 5
	22 ← 21	113 987.927 3	-0.002 5		22 ← 21	113 987.927 3	-0.002 5
	31 ← 30	160 593.626 1	0.025 4		31 ← 30	160 593.626 1	0.025 4
	32 ← 31	165 770.531 7	-0.002 3		32 ← 31	165 770.531 7	-0.002 3
	33 ← 32	170 947.016 4	-0.118 4 *		33 ← 32	170 947.016 4	-0.118 4 *
	34 ← 33	176 123.361 0	-0.032 2		34 ← 33	176 123.361 0	-0.032 2
	41 ← 40	212 346.776 1	0.013 8		41 ← 40	212 346.776 1	0.013 8
	42 ← 41	217 519.917 2	-0.000 3		42 ← 41	217 519.917 2	-0.000 3

$(\nu_4^1 + 4\nu_5^4)^{3e}$	43 \leftarrow 42	222 692.639 9	0.000 1
	44 \leftarrow 43	227 864.911 2	-0.008 0
	10 \leftarrow 9	52 220.562 0	0.001 6
	11 \leftarrow 10	57 442.207 5	0.003 4
	12 \leftarrow 11	62 663.725 0	-0.005 1
	13 \leftarrow 12	67 885.120 4	-0.007 4
	14 \leftarrow 13	73 106.389 3	0.003 0
	15 \leftarrow 14	78 327.514 0	0.019 0
	16 \leftarrow 15	83 548.468 1	0.024 7 *
	17 \leftarrow 16	88 769.221 5	0.000 8
$(\nu_4^1 + 4\nu_5^4)^{5e}$	18 \leftarrow 17	93 989.815 6	-0.000 6
	19 \leftarrow 18	99 210.219 3	-0.000 2
	20 \leftarrow 19	104 430.409 1	-0.010 7
	21 \leftarrow 20	109 650.401 9	-0.004 6
	22 \leftarrow 21	114 870.168 6	-0.000 4
	31 \leftarrow 30	161 836.208 7	0.008 4
	32 \leftarrow 31	167 053.150 0	0.009 4
	33 \leftarrow 32	172 269.745 3	0.004 3
	34 \leftarrow 33	177 485.978 9	-0.012 1
	41 \leftarrow 40	213 989.058 0	0.000 4
$(\nu_4^1 + 5\nu_5^3)^{4e}$	42 \leftarrow 41	219 202.136 3	0.005 2
	43 \leftarrow 42	224 414.756 3	-0.004 9
	44 \leftarrow 43	229 626.976 2	0.038 5 *
	10 \leftarrow 9	52 261.317 4	0.010 2
	11 \leftarrow 10	57 486.997 5	-0.019 6 *
	12 \leftarrow 11	62 712.607 6	0.000 8
	13 \leftarrow 12	67 938.049 5	-0.015 9
	14 \leftarrow 13	73 163.383 6	0.001 7
	15 \leftarrow 14	78 388.559 4	0.013 9
	16 \leftarrow 15	83 613.559 1	0.013 8
$(\nu_4^1 + 5\nu_5^3)^{4f}$	17 \leftarrow 16	88 838.370 1	-0.000 3
	18 \leftarrow 17	94 063.015 7	0.005 8
	19 \leftarrow 18	99 287.458 1	0.005 1
	20 \leftarrow 19	104 511.687 6	-0.001 1
	21 \leftarrow 20	109 735.686 3	-0.019 9
	22 \leftarrow 21	114 959.475 9	-0.018 7
	31 \leftarrow 30	161 961.491 2	-0.005 1
	32 \leftarrow 31	167 182.412 4	0.013 3
	33 \leftarrow 32	172 402.964 1	0.010 1
	34 \leftarrow 33	177 623.196 0	0.045 6
$(\nu_4^1 + 4\nu_5^4)^{3f}$	41 \leftarrow 40	214 153.576 4	-0.008 8
	42 \leftarrow 41	219 370.530 4	0.002 5
	43 \leftarrow 42	224 587.010 6	-0.005 4
	44 \leftarrow 43	229 803.044 6	0.005 6
	10 \leftarrow 9	52 033.929 9	-0.015 5
	11 \leftarrow 10	57 236.973 7	-0.002 0
	12 \leftarrow 11	62 439.910 8	0.008 2
	13 \leftarrow 12	67 642.703 1	-0.013 7
	14 \leftarrow 13	72 845.409 9	0.000 5
	15 \leftarrow 14	78 047.982 3	0.011 0
$(\nu_4^1 + 4\nu_5^4)^{5f}$	16 \leftarrow 15	83 250.406 0	0.012 3
	17 \leftarrow 16	88 452.670 1	0.002 4
	18 \leftarrow 17	93 654.790 6	0.006 1
	19 \leftarrow 18	98 856.742 6	0.006 9
	20 \leftarrow 19	104 058.501 0	-0.011 6
	21 \leftarrow 20	109 260.094 4	-0.012 4
	10 \leftarrow 9	52 261.317 4	0.010 2
	11 \leftarrow 10	57 486.997 5	-0.019 6 *
	12 \leftarrow 11	62 712.607 6	0.000 8
	13 \leftarrow 12	67 938.049 5	-0.015 9
	14 \leftarrow 13	73 163.383 6	0.001 7
	15 \leftarrow 14	78 388.559 4	0.013 9
	16 \leftarrow 15	83 613.559 1	0.013 8
	17 \leftarrow 16	88 838.370 1	-0.000 3
	18 \leftarrow 17	94 063.015 7	0.005 8
	19 \leftarrow 18	99 287.458 1	0.005 1
	20 \leftarrow 19	104 511.687 6	-0.001 1
	21 \leftarrow 20	109 735.686 3	-0.019 9
	22 \leftarrow 21	114 959.475 9	-0.018 7
	31 \leftarrow 30	161 961.491 2	-0.005 1
	32 \leftarrow 31	167 182.412 4	0.013 3
	33 \leftarrow 32	172 402.964 1	0.010 1
	34 \leftarrow 33	177 623.196 0	0.045 6
	41 \leftarrow 40	214 153.576 4	-0.008 8
	42 \leftarrow 41	219 370.530 4	0.002 5
	43 \leftarrow 42	224 587.010 6	-0.005 4
	44 \leftarrow 43	229 803.044 6	0.005 6
	10 \leftarrow 9	52 033.929 9	-0.015 5
	11 \leftarrow 10	57 236.973 7	-0.002 0
	12 \leftarrow 11	62 439.910 8	0.008 2
	13 \leftarrow 12	67 642.703 1	-0.013 7
	14 \leftarrow 13	72 845.409 9	0.000 5
	15 \leftarrow 14	78 047.982 3	0.011 0
	16 \leftarrow 15	83 250.406 0	0.012 3
	17 \leftarrow 16	88 452.670 1	0.002 4
	18 \leftarrow 17	93 654.790 6	0.006 1
	19 \leftarrow 18	98 856.742 6	0.006 9
	20 \leftarrow 19	104 058.501 0	-0.011 6
	21 \leftarrow 20	109 260.094 4	-0.012 4

$(\nu_4^1 + 5\nu_5^5)^{4e}$	22 \leftarrow 21	114 461.513 7	0.003 6	$(\nu_4^1 + 5\nu_5^5)^{4f}$	22 \leftarrow 21	114 461.513 7	0.003 6
	31 \leftarrow 30	161 264.246 9	0.001 6		31 \leftarrow 30	161 264.246 9	0.001 6
	32 \leftarrow 31	166 463.299 1	-0.014 3		32 \leftarrow 31	166 463.299 1	-0.014 3
	33 \leftarrow 32	171 662.133 4	0.024 7		33 \leftarrow 32	171 662.133 4	0.024 7
	34 \leftarrow 33	176 860.615 0	-0.010 0		34 \leftarrow 33	176 860.615 0	-0.010 0
	41 \leftarrow 40	213 241.948 5	0.021 6 *		41 \leftarrow 40	213 241.948 5	0.021 6 *
	42 \leftarrow 41	218 438.060 4	0.056 6 *		42 \leftarrow 41	218 438.060 4	0.056 6 *
	43 \leftarrow 42	223 633.857 5	0.104 3 *		43 \leftarrow 42	223 633.857 5	0.104 3 *
	44 \leftarrow 43	228 829.334 0	0.163 0 *		44 \leftarrow 43	228 829.334 0	0.163 0 *
	10 \leftarrow 9	52 417.806 6	-0.010 4		10 \leftarrow 9	52 417.806 6	-0.010 4
	11 \leftarrow 10	57 659.184 0	-0.003 2		11 \leftarrow 10	57 659.184 0	-0.003 2
	12 \leftarrow 11	62 900.444 8	0.004 8		12 \leftarrow 11	62 900.444 8	0.004 8
	13 \leftarrow 12	68 141.551 0	-0.013 7		13 \leftarrow 12	68 141.551 0	-0.013 7
	14 \leftarrow 13	73 382.547 2	-0.003 4		14 \leftarrow 13	73 382.547 2	-0.003 4
	15 \leftarrow 14	78 623.401 1	0.014 0		15 \leftarrow 14	78 623.401 1	0.014 0
	16 \leftarrow 15	83 863.441 9	-0.621 8 *		16 \leftarrow 15	83 863.441 9	-0.621 8 *
$(\nu_4^1 + 5\nu_5^5)^{6e}$	17 \leftarrow 16	89 104.569 8	0.000 0	$(\nu_4^1 + 5\nu_5^5)^{6f}$	17 \leftarrow 16	89 104.569 8	0.000 0
	18 \leftarrow 17	94 344.902 6	0.007 9		18 \leftarrow 17	94 344.902 6	0.007 9
	19 \leftarrow 18	99 585.025 9	-0.002 0		19 \leftarrow 18	99 585.025 9	-0.002 0
	20 \leftarrow 19	104 824.954 1	-0.004 8		20 \leftarrow 19	104 824.954 1	-0.004 8
	21 \leftarrow 20	110 064.680 1	0.002 9		21 \leftarrow 20	110 064.680 1	0.002 9
	22 \leftarrow 21	115 304.176 1	0.003 9		22 \leftarrow 21	115 304.176 1	0.003 9
	31 \leftarrow 30	162 447.883 3	0.027 3		31 \leftarrow 30	162 447.883 3	0.027 3
	32 \leftarrow 31	167 684.537 4	-0.007 4		32 \leftarrow 31	167 684.537 4	-0.007 4
	33 \leftarrow 32	172 920.905 0	0.008 8		33 \leftarrow 32	172 920.905 0	0.008 8
	34 \leftarrow 33	178 156.862 2	-0.037 7		34 \leftarrow 33	178 156.862 2	-0.037 7
	41 \leftarrow 40	214 798.335 0	-0.003 8		41 \leftarrow 40	214 798.335 0	-0.003 8
	42 \leftarrow 41	220 031.200 5	0.003 7		42 \leftarrow 41	220 031.200 5	0.003 7
	43 \leftarrow 42	225 263.617 5	0.001 0		43 \leftarrow 42	225 263.617 5	0.001 0
	10 \leftarrow 9	52 458.319 3	0.001 7		10 \leftarrow 9	52 458.319 3	0.001 7
	11 \leftarrow 10	57 703.732 2	0.002 2		11 \leftarrow 10	57 703.732 2	0.002 2
	12 \leftarrow 11	62 948.981 9	-0.040 9 *		12 \leftarrow 11	62 948.981 9	-0.040 9 *
	13 \leftarrow 12	68 194.161 1	-0.023 8 *		13 \leftarrow 12	68 194.161 1	-0.023 8 *
	14 \leftarrow 13	73 439.201 9	-0.003 6		14 \leftarrow 13	73 439.201 9	-0.003 6
	15 \leftarrow 14	78 684.080 7	0.006 9		15 \leftarrow 14	78 684.080 7	0.006 9
	16 \leftarrow 15	83 928.787 5	0.008 6		16 \leftarrow 15	83 928.787 5	0.008 6
	17 \leftarrow 16	89 173.311 2	0.001 2		17 \leftarrow 16	89 173.311 2	0.001 2
	18 \leftarrow 17	94 417.661 5	0.005 3		18 \leftarrow 17	94 417.661 5	0.005 3
	19 \leftarrow 18	99 661.802 5	-0.004 2		19 \leftarrow 18	99 661.802 5	-0.004 2
	20 \leftarrow 19	104 905.742 2	-0.008 5		20 \leftarrow 19	104 905.742 2	-0.008 5
	21 \leftarrow 20	110 149.467 6	-0.009 7		21 \leftarrow 20	110 149.467 6	-0.009 7
	22 \leftarrow 21	115 392.974 6	-0.001 2		22 \leftarrow 21	115 392.974 6	-0.001 2
	31 \leftarrow 30	162 572.402 6	-0.014 2		31 \leftarrow 30	162 572.402 6	-0.014 2
	32 \leftarrow 31	167 813.073 3	0.031 8		32 \leftarrow 31	167 813.073 3	0.031 8
	33 \leftarrow 32	173 053.319 1	-0.000 8		33 \leftarrow 32	173 053.319 1	-0.000 8
	34 \leftarrow 33	178 293.249 9	0.008 7		34 \leftarrow 33	178 293.249 9	0.008 7
	41 \leftarrow 40	214 961.796 9	-0.002 4		41 \leftarrow 40	214 961.796 9	-0.002 4
	42 \leftarrow 41	220 198.481 3	-0.000 3		42 \leftarrow 41	220 198.481 3	-0.000 3
	43 \leftarrow 42	225 434.712 4	0.000 8		43 \leftarrow 42	225 434.712 4	0.000 8

Tabelle D.2 Zugeordnete a -Typ-Rotationsübergänge von $^{37}\text{ClCNO}$ im Frequenzbereich zwischen 52 und 230 GHz.

$J' \leftarrow J''$			$J' \leftarrow J''$		
$\frac{\nu_{\text{exp}}}{\text{MHz}}$			$\frac{\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$		
Grund					
11 \leftarrow 10	55 248.715 4	0.003 7			
12 \leftarrow 11	60 270.697 1	0.018 3			
13 \leftarrow 12	65 292.468 4	-0.009 8			
14 \leftarrow 13	70 314.088 4	-0.007 7			
15 \leftarrow 14	75 335.522 1	0.003 5			
16 \leftarrow 15	80 356.746 8	0.014 9			
17 \leftarrow 16	85 377.726 4	0.004 5			
18 \leftarrow 17	90 398.476 9	0.001 9			
19 \leftarrow 18	95 418.979 6	0.002 3			
20 \leftarrow 19	100 439.202 8	-0.012 1			
21 \leftarrow 20	105 459.165 8	-0.008 3			
22 \leftarrow 21	110 478.831 9	-0.009 3			
23 \leftarrow 22	115 498.199 3	-0.003 1			
32 \leftarrow 31	160 656.435 4	0.001 3			
33 \leftarrow 32	165 671.980 7	-0.006 1			
34 \leftarrow 33	170 687.085 7	0.001 3			
35 \leftarrow 34	175 701.762 1	0.048 6			
42 \leftarrow 41	210 789.880 6	-0.004 3			
43 \leftarrow 42	215 800.288 8	-0.000 9			
44 \leftarrow 43	220 810.106 6	-0.000 9			
45 \leftarrow 44	225 819.327 4	0.001 9			
$(\nu_5^1)^{1e}$			$(\nu_5^1)^{1f}$		
11 \leftarrow 10	55 326.917 0	0.001 4	11 \leftarrow 10	55 547.140 1	-0.002 0
12 \leftarrow 11	60 356.151 9	0.015 9	12 \leftarrow 11	60 596.304 3	0.010 5
13 \leftarrow 12	65 385.214 4	-0.011 7	13 \leftarrow 12	65 645.281 2	-0.011 0
14 \leftarrow 13	70 414.160 7	-0.014 6	14 \leftarrow 13	70 694.117 7	-0.006 7
15 \leftarrow 14	75 442.975 9	0.003 2	15 \leftarrow 14	75 742.774 5	-0.003 3
16 \leftarrow 15	80 471.624 8	0.017 2	16 \leftarrow 15	80 791.256 1	0.016 5
17 \leftarrow 16			17 \leftarrow 16	85 839.500 7	0.003 5
18 \leftarrow 17	90 528.347 4	0.000 9	18 \leftarrow 17	90 887.538 7	0.000 8
19 \leftarrow 18	95 556.435 8	0.006 9	19 \leftarrow 18	95 935.358 2	0.009 2
20 \leftarrow 19	100 584.294 2	-0.011 6	20 \leftarrow 19	100 982.907 5	-0.010 4
21 \leftarrow 20	105 611.960 2	-0.006 0	21 \leftarrow 20	106 030.224 2	-0.007 7
22 \leftarrow 21	110 639.394 6	-0.005 0	22 \leftarrow 21	111 077.276 6	-0.001 9
23 \leftarrow 22	115 666.596 2	0.001 1	23 \leftarrow 22	116 124.045 4	0.000 5
32 \leftarrow 31	160 898.896 0	0.002 8	32 \leftarrow 31	161 530.279 9	0.005 6
33 \leftarrow 32	165 923.125 3	0.000 4	33 \leftarrow 32	166 573.557 2	0.004 5
34 \leftarrow 33	170 947.016 4	0.014 4	34 \leftarrow 33	171 616.435 4	0.021 3
35 \leftarrow 34	175 970.529 5	0.015 5	35 \leftarrow 34	176 658.827 2	-0.019 1
42 \leftarrow 41	211 123.990 5	-0.009 1	42 \leftarrow 41	211 942.822 4	-0.003 9
43 \leftarrow 42	216 144.221 1	0.005 0	43 \leftarrow 42	216 981.389 4	0.003 5
44 \leftarrow 43	221 163.968 6	-0.005 5	44 \leftarrow 43	222 019.407 5	0.000 3
45 \leftarrow 44	226 183.268 8	0.005 5	45 \leftarrow 44	227 056.877 7	-0.000 6
$(2\nu_5^0)^{0e}$					
11 \leftarrow 10	55 091.091 1	0.003 3			
12 \leftarrow 11	60 098.995 7	0.017 1			
13 \leftarrow 12	65 106.756 0	-0.012 0			
14 \leftarrow 13	70 114.438 1	-0.009 4			
15 \leftarrow 14	75 122.015 1	0.006 3			
16 \leftarrow 15	80 129.458 1	0.014 5			
17 \leftarrow 16	85 136.746 3	0.002 7			
18 \leftarrow 17	90 143.899 7	-0.000 9			
19 \leftarrow 18	95 150.908 5	0.002 2			

	20 ← 19	100 157.745 3	-0.007 2			
	21 ← 20	105 164.420 5	-0.010 5			
	22 ← 21	110 170.928 5	-0.005 2			
	23 ← 22	115 177.252 6	0.000 1			
	32 ← 31	160 224.531 4	0.001 8			
	33 ← 32	165 228.572 1	-0.001 0			
	34 ← 33	170 232.347 3	0.000 9			
	35 ← 34	175 235.850 2	0.008 2			
	42 ← 41	210 251.920 7	0.003 6			
	43 ← 42	215 252.929 6	0.001 9			
	44 ← 43	220 253.595 6	-0.000 1			
	45 ← 44	225 253.910 0	-0.004 2			
$(2\nu_5^2)^{2e}$				$(2\nu_5^2)^{2f}$		
	11 ← 10	55 657.098 0	0.031 1 *	11 ← 10	55 657.098 0	-0.064 2 *
	12 ← 11	60 716.362 2	0.068 2 *	12 ← 11	60 716.362 2	-0.051 1 *
	13 ← 12	65 775.453 3	0.064 1 *	13 ← 12	65 775.453 3	-0.083 1 *
	14 ← 13	70 834.428 1	0.086 7 *	14 ← 13	70 834.428 1	-0.092 8 *
	15 ← 14	75 893.243 3	0.103 5 *	15 ← 14	75 893.243 3	-0.112 6 *
	16 ← 15	80 951.923 2	0.149 9 *	16 ← 15	80 951.923 2	-0.107 6 *
	17 ← 16	86 010.390 8	0.159 8 *	17 ← 16	86 010.390 8	-0.144 3 *
	18 ← 17	91 068.677 3	0.175 3 *	18 ← 17	91 068.677 3	-0.180 6 *
	19 ← 18	96 126.587 5	0.012 1	19 ← 18	96 126.997 7	0.009 1
	20 ← 19	101 184.430 0	-0.010 2	20 ← 19	101 184.918 1	0.001 4
	21 ← 20	106 242.076 4	-0.009 3	21 ← 20	106 242.631 9	0.000 6
	22 ← 21	111 299.501 4	0.000 6	22 ← 21		
	23 ← 22	116 356.681 6	0.006 9	23 ← 22	116 357.379 0	0.001 4
	32 ← 31	161 858.610 6	0.010 1	32 ← 31	161 860.466 6	0.111 6 *
	33 ← 32	166 912.765 7	-0.002 4	33 ← 32	166 914.658 9	-0.017 5
	34 ← 33	171 966.554 4	-0.021 5	34 ← 33	171 968.606 2	-0.039 4
	35 ← 34	177 020.028 5	0.015 1	35 ← 34	177 022.250 6	-0.001 5
	42 ← 41	212 382.808 9	-0.004 3	42 ← 41	212 386.441 1	-0.001 4
	43 ← 42	217 432.908 8	0.002 6	43 ← 42	217 436.766 2	0.003 8
	44 ← 43	222 482.537 9	0.004 1	44 ← 43	222 486.628 3	0.004 9
	45 ← 44	227 531.682 7	-0.002 9	45 ← 44	227 536.013 3	-0.001 7
$(3\nu_5^1)^{1e}$				$(3\nu_5^1)^{1f}$		
	11 ← 10	55 396.856 3	0.003 1	11 ← 10	55 636.422 0	-0.001 6
	12 ← 11	60 432.557 5	0.014 9	12 ← 11	60 693.841 7	0.010 3
	13 ← 12	65 468.120 7	-0.010 3	13 ← 12	65 751.109 2	-0.013 0
	14 ← 13	70 503.604 0	-0.005 8	14 ← 13	70 808.278 4	-0.007 9
	15 ← 14	75 538.974 5	0.003 9	15 ← 14	75 865.307 5	-0.006 5
	16 ← 15	80 574.222 0	0.016 8	16 ← 15	80 922.211 3	0.015 6
	17 ← 16	85 609.310 1	0.005 0	17 ← 16	85 978.928 9	0.007 2
	18 ← 17	90 644.264 1	0.002 1	18 ← 17	91 035.482 4	0.000 0
	19 ← 18	95 679.073 9	0.006 4	19 ← 18	96 091.873 1	0.005 0
	20 ← 19	100 713.695 9	-0.017 4	20 ← 19	101 148.062 6	-0.006 6
	21 ← 20	105 748.178 6	-0.012 5	21 ← 20	106 204.067 8	-0.008 3
	22 ← 21	110 782.489 6	-0.003 0	22 ← 21	111 259.877 2	-0.002 2
	23 ← 22	115 816.604 7	-0.004 8	23 ← 22	116 315.476 2	0.006 9
	32 ← 31	161 113.987 4	-0.006 5	32 ← 31	161 804.618 4	0.002 9
	33 ← 32	166 145.793 8	-0.018 5	33 ← 32	166 857.549 7	-0.002 5
	34 ← 33	171 177.394 3	0.038 3	34 ← 33	171 910.156 4	-0.015 7
	35 ← 34	176 208.647 7	0.030 8	35 ← 34	176 962.491 1	0.025 1
	42 ← 41	211 418.847 0	-0.006 5	42 ← 41	212 318.620 5	-0.005 5
	43 ← 42	216 447.567 3	0.002 6	43 ← 42	217 367.984 3	0.001 1
	44 ← 43	221 475.919 5	-0.002 2	44 ← 43	222 416.932 4	-0.000 5
	45 ← 44	226 503.918 3	0.001 8	45 ← 44	227 465.468 7	0.002 6
$(3\nu_5^3)^{3e}$				$(3\nu_5^3)^{3f}$		
	11 ← 10	55 876.806 8	0.004 9	11 ← 10	55 876.806 8	0.004 9
	12 ← 11	60 956.039 5	0.016 6	12 ← 11	60 956.039 5	0.016 6

	13 ← 12	66 035.111 0	-0.005 5		13 ← 12	66 035.111 0	-0.005 5
	14 ← 13	71 114.056 2	-0.016 0		14 ← 13	71 114.056 2	-0.016 0
	15 ← 14	76 192.865 4	-0.014 0		15 ← 14	76 192.865 4	-0.014 0
	16 ← 15	81 271.546 1	0.018 6		16 ← 15	81 271.546 1	0.018 6
	17 ← 16	86 350.014 4	0.008 5		17 ← 16	86 350.014 4	0.008 5
	18 ← 17	91 428.305 3	0.001 2		18 ← 17	91 428.305 3	0.001 2
	19 ← 18	96 506.416 2	0.004 6		19 ← 18	96 506.416 2	0.004 6
	20 ← 19	101 584.307 6	-0.010 1		20 ← 19	101 584.307 6	-0.010 1
	21 ← 20	106 662.006 1	-0.005 9		21 ← 20	106 662.006 1	-0.005 9
	22 ← 21	111 739.480 3	-0.003 5		22 ← 21	111 739.480 3	-0.003 5
	23 ← 22	116 816.724 0	0.001 2		23 ← 22	116 816.724 0	0.001 2
	32 ← 31	162 499.672 9	0.013 3		32 ← 31	162 499.672 9	0.013 3
	33 ← 32	167 573.988 9	-0.003 7		33 ← 32	167 573.988 9	-0.003 7
	34 ← 33	172 647.948 3	-0.029 3		34 ← 33	172 647.948 3	-0.029 3
	35 ← 34	177 721.635 6	0.031 5		35 ← 34	177 721.635 6	0.031 5
	42 ← 41	213 226.085 9	0.000 4		42 ← 41	213 226.085 9	0.000 4
	43 ← 42	218 296.468 5	-0.004 2		43 ← 42	218 296.468 5	-0.004 2
	44 ← 43	223 366.416 2	0.007 5		44 ← 43	223 366.416 2	0.007 5
	45 ← 44	228 435.879 1	-0.004 2		45 ← 44	228 435.879 1	-0.004 2
$(4\nu_5^0)^{0e}$	11 ← 10	55 521.616 4	0.002 0				
	12 ← 11	60 568.833 0	0.008 3				
	13 ← 12	65 615.967 9	-0.012 5				
	14 ← 13	70 663.071 0	-0.006 1				
	15 ← 14	75 710.106 6	-0.003 6				
	16 ← 15	80 757.089 6	0.014 4				
	17 ← 16	85 803.974 6	0.007 0				
	18 ← 17	90 850.782 8	-0.000 2				
	19 ← 18	95 897.524 2	0.007 5				
	20 ← 19	100 944.157 7	-0.006 7				
	21 ← 20	105 990.714 9	-0.006 7				
	22 ← 21	111 037.181 8	-0.002 0				
	23 ← 22	116 083.542 3	-0.004 2				
	32 ← 31	161 495.604 9	0.001 5				
	33 ← 32	166 540.748 7	0.020 5				
	34 ← 33	171 585.678 4	-0.026 8				
	35 ← 34	176 630.560 5	0.030 5				
$(4\nu_5^2)^{2e}$	42 ← 41	211 939.676 0	-0.006 0				
	43 ← 42	216 983.138 2	0.002 9				
	44 ← 43	222 026.394 8	-0.003 3				
	45 ← 44	227 069.469 7	0.003 4				
	13 ← 12	65 969.428 8	-0.026 9	$(4\nu_5^2)^{2f}$	13 ← 12	65 969.958 4	0.000 1
	14 ← 13	71 043.343 1	-0.011 9		14 ← 13	71 043.991 6	0.009 0
	15 ← 14	76 117.099 6	-0.004 8		15 ← 14	76 117.869 5	-0.006 9
	16 ← 15	81 190.711 1	0.017 9		16 ← 15	81 191.644 0	0.013 6
	17 ← 16	86 264.116 3	0.005 5		17 ← 16	86 265.237 0	0.001 6
	18 ← 17	91 337.354 8	0.008 5		18 ← 17	91 338.674 2	-0.007 9
	19 ← 18	96 410.396 6	0.007 5		19 ← 18	96 411.965 3	0.004 0
	20 ← 19	101 483.223 0	-0.005 5		20 ← 19	101 485.054 6	-0.009 1
	21 ← 20	106 555.851 7	-0.002 0		21 ← 20	106 557.974 6	-0.005 5
	22 ← 21	111 628.255 1	0.001 1		22 ← 21	111 630.701 3	-0.000 1
	23 ← 22	116 700.424 6	0.005 8		23 ← 22	116 703.220 6	0.002 3
	32 ← 31	162 337.546 7	0.020 0		32 ← 31	162 345.192 4	0.026 5
	33 ← 32	167 406.745 3	0.000 7		33 ← 32	167 415.133 8	-0.003 6
	34 ← 33	172 475.616 3	0.007 7		34 ← 33	172 484.807 8	0.003 1
	35 ← 34	177 544.077 6	-0.030 4		35 ← 34	177 554.117 7	-0.041 0
	42 ← 41	213 012.481 3	-0.008 5		42 ← 41	213 030.128 0	0.010 9
	43 ← 42	218 077.682 4	-0.001 9		43 ← 42	218 096.647 6	0.002 5

$(4\nu_5^4)^{4e}$	44 \leftarrow 43	223 142.423 1	0.006 0	$(4\nu_5^4)^{4f}$	44 \leftarrow 43	223 162.775 9	-0.004 4
	45 \leftarrow 44	228 206.680 0	0.002 6		45 \leftarrow 44	228 228.509 9	-0.004 0
$(4\nu_5^4)^{4e}$	11 \leftarrow 10	56 090.860 3	0.001 1	$(4\nu_5^4)^{4f}$	11 \leftarrow 10	56 090.860 3	0.001 1
	12 \leftarrow 11	61 189.552 9	0.007 8		12 \leftarrow 11	61 189.552 9	0.007 8
	13 \leftarrow 12	66 288.096 9	-0.008 1		13 \leftarrow 12	66 288.096 9	-0.008 1
	14 \leftarrow 13	71 386.528 7	0.000 3		14 \leftarrow 13	71 386.528 7	0.000 3
	15 \leftarrow 14	76 484.799 4	-0.005 4		15 \leftarrow 14	76 484.799 4	-0.005 4
	16 \leftarrow 15	81 582.940 3	0.016 4		16 \leftarrow 15	81 582.940 3	0.016 4
	17 \leftarrow 16	86 680.885 2	0.010 2		17 \leftarrow 16	86 680.885 2	0.010 2
	18 \leftarrow 17	91 778.638 0	-0.009 9		18 \leftarrow 17	91 778.638 0	-0.009 9
	19 \leftarrow 18	96 876.238 3	0.006 4		19 \leftarrow 18	96 876.238 3	0.006 4
	20 \leftarrow 19	101 973.606 8	-0.010 0		20 \leftarrow 19	101 973.606 8	-0.010 0
	21 \leftarrow 20	107 070.780 5	-0.011 4		21 \leftarrow 20	107 070.780 5	-0.011 4
	22 \leftarrow 21	112 167.743 9	-0.003 1		22 \leftarrow 21	112 167.743 9	-0.003 1
	23 \leftarrow 22	117 264.474 8	0.003 3		23 \leftarrow 22	117 264.474 8	0.003 3
	32 \leftarrow 31	163 122.909 7	0.005 7		32 \leftarrow 31	163 122.909 7	0.005 7
	33 \leftarrow 32	168 216.760 5	0.008 3		33 \leftarrow 32	168 216.760 5	0.008 3
	34 \leftarrow 33	173 310.269 7	0.013 8		34 \leftarrow 33	173 310.269 7	0.013 8
	35 \leftarrow 34	178 403.406 8	0.002 1		35 \leftarrow 34	178 403.406 8	0.002 1
	42 \leftarrow 41	214 044.645 7	-0.003 6		42 \leftarrow 41	214 044.645 7	-0.003 6
	43 \leftarrow 42	219 134.586 4	-0.004 0		43 \leftarrow 42	219 134.586 4	-0.004 0
	44 \leftarrow 43	224 224.086 9	0.002 2		44 \leftarrow 43	224 224.086 9	0.002 2
	45 \leftarrow 44	229 313.124 2	0.002 3		45 \leftarrow 44	229 313.124 2	0.002 3
$(5\nu_5^1)^{1e}$	11 \leftarrow 10	55 686.386 2	-0.110 9 *	$(5\nu_5^1)^{1f}$	11 \leftarrow 10	55 977.489 9	0.000 5
	12 \leftarrow 11	60 748.614 9	0.017 3		12 \leftarrow 11	61 066.005 1	0.007 3
	13 \leftarrow 12	65 810.610 1	-0.007 7		13 \leftarrow 12	66 154.403 2	-0.010 7
	14 \leftarrow 13	70 872.546 2	-0.004 7		14 \leftarrow 13	71 242.658 4	-0.071 5 *
	15 \leftarrow 14	75 934.383 8	-0.006 5		15 \leftarrow 14	76 330.957 5	0.019 3
	16 \leftarrow 15	80 996.142 8	0.013 5		16 \leftarrow 15	81 419.037 0	0.005 9
	17 \leftarrow 16	86 057.766 7	0.005 4		17 \leftarrow 16	86 507.006 5	0.005 5
	18 \leftarrow 17	91 119.278 7	-0.001 0		18 \leftarrow 17	91 594.838 3	-0.001 8
	19 \leftarrow 18	96 180.684 4	0.006 6		19 \leftarrow 18	96 682.542 0	0.001 0
	20 \leftarrow 19	101 241.935 9	-0.013 1		20 \leftarrow 19	101 770.089 7	-0.006 2
	21 \leftarrow 20	106 303.075 4	-0.011 2		21 \leftarrow 20	106 857.484 1	-0.013 0
	22 \leftarrow 21	111 364.081 8	-0.002 3		22 \leftarrow 21	111 944.730 3	-0.006 8
	23 \leftarrow 22	116 424.939 1	0.004 2		23 \leftarrow 22	117 031.806 6	-0.001 7
	32 \leftarrow 31	161 964.910 0	0.003 4		32 \leftarrow 31	162 806.601 5	0.003 0
	33 \leftarrow 32	167 023.932 2	0.002 3		33 \leftarrow 32	167 891.564 9	0.000 6
	34 \leftarrow 33	172 082.727 4	-0.007 4		34 \leftarrow 33	172 976.270 4	-0.007 8
	35 \leftarrow 34	177 141.329 8	0.015 0		35 \leftarrow 34	178 060.757 9	0.025 3
	42 \leftarrow 41	212 544.540 8	-0.000 0		42 \leftarrow 41	213 644.027 4	0.004 9
	43 \leftarrow 42	217 601.093 5	0.001 4		43 \leftarrow 42	218 726.129 0	-0.004 3
	44 \leftarrow 43	222 657.360 7	-0.000 8		44 \leftarrow 43	223 807.920 3	0.002 4
	45 \leftarrow 44	227 713.341 5	-0.001 0		45 \leftarrow 44	228 889.365 9	-0.003 1
$(5\nu_5^3)^{3e}$	11 \leftarrow 10	56 081.423 6	0.002 3	$(5\nu_5^3)^{3f}$	11 \leftarrow 10	56 081.423 6	0.002 3
	12 \leftarrow 11	61 179.281 0	0.012 4		12 \leftarrow 11	61 179.281 0	0.012 4
	13 \leftarrow 12	66 276.990 0	-0.004 9		13 \leftarrow 12	66 276.990 0	-0.004 9
	14 \leftarrow 13	71 374.600 8	0.010 6		14 \leftarrow 13	71 374.600 8	0.010 6
	15 \leftarrow 14	76 472.029 5	-0.014 9		15 \leftarrow 14	76 472.029 5	-0.014 9
	16 \leftarrow 15	81 569.363 8	0.016 2		16 \leftarrow 15	81 569.363 8	0.016 2
	17 \leftarrow 16	86 666.493 5	0.004 0		17 \leftarrow 16	86 666.493 5	0.004 0
	18 \leftarrow 17	91 763.458 3	-0.002 0		18 \leftarrow 17	91 763.458 3	-0.002 0
	19 \leftarrow 18	96 860.256 3	0.006 5		19 \leftarrow 18	96 860.256 3	0.006 5
	20 \leftarrow 19	101 956.835 3	-0.012 8		20 \leftarrow 19	101 956.835 3	-0.012 8
	21 \leftarrow 20	107 053.233 6	-0.011 5		21 \leftarrow 20	107 053.233 6	-0.011 5
	22 \leftarrow 21	112 149.424 9	-0.005 9		22 \leftarrow 21	112 149.424 9	-0.005 9

	23 ← 22	117 245.396 7	0.001 5		23 ← 22	117 245.396 7	0.001 5
	32 ← 31	163 097.471 6	0.003 4		32 ← 31	163 097.471 6	0.003 4
	33 ← 32	168 190.665 3	-0.005 6		33 ← 32	168 190.665 3	-0.005 6
	34 ← 33	173 283.527 5	-0.015 1		34 ← 33	173 283.527 5	-0.015 1
	35 ← 34	178 376.107 7	0.034 0		35 ← 34	178 376.107 7	0.034 0
	42 ← 41	214 013.422 5	0.001 1		42 ← 41	214 013.422 5	0.001 1
	43 ← 42	219 102.876 9	0.005 2		43 ← 42	219 102.876 9	0.005 2
	44 ← 43	224 191.889 1	-0.003 6		44 ← 43	224 191.889 1	-0.003 6
	45 ← 44	229 280.472 1	-0.002 6		45 ← 44	229 280.472 1	-0.002 6
$(5\nu_5^5)^{5e}$	11 ← 10	56 298.671 9	-0.008 3	$(5\nu_5^5)^{5f}$	11 ← 10	56 298.671 9	-0.008 3
	12 ← 11	61 416.264 3	0.004 6		12 ← 11	61 416.264 3	0.004 6
	13 ← 12	66 533.702 8	-0.010 8		13 ← 12	66 533.702 8	-0.010 8
	14 ← 13	71 651.041 7	0.010 6		14 ← 13	71 651.041 7	0.010 6
	15 ← 14	76 768.200 1	-0.001 9		15 ← 14	76 768.200 1	-0.001 9
	16 ← 15	81 885.229 7	0.013 9		16 ← 15	81 885.229 7	0.013 9
	17 ← 16	87 002.068 8	0.006 9		17 ← 16	87 002.068 8	0.006 9
	18 ← 17	92 118.732 9	0.002 8		18 ← 17	92 118.732 9	0.002 8
	19 ← 18	97 235.216 5	0.006 8		19 ← 18	97 235.216 5	0.006 8
	20 ← 19	102 351.477 3	-0.013 2		20 ← 19	102 351.477 3	-0.013 2
	21 ← 20	107 467.551 0	-0.010 9		21 ← 20	107 467.551 0	-0.010 9
	22 ← 21	112 583.410 4	-0.003 1		22 ← 21	112 583.410 4	-0.003 1
	23 ← 22	117 699.033 9	-0.001 1		23 ← 22	117 699.033 9	-0.001 1
	32 ← 31	163 727.542 3	-0.014 5		32 ← 31	163 727.542 3	-0.014 5
	33 ← 32	168 840.310 5	0.004 9		33 ← 32	168 840.310 5	0.004 9
	34 ← 33	173 952.749 9	0.039 6		34 ← 33	173 952.749 9	0.039 6
	42 ← 41	214 838.315 2	-0.008 4		42 ← 41	214 838.315 2	-0.008 4
	43 ← 42	219 947.170 0	0.001 6		43 ← 42	219 947.170 0	0.001 6
	44 ← 43	225 055.569 8	0.003 3		44 ← 43	225 055.569 8	0.003 3
$(6\nu_5^0)^{0e}$	11 ← 10	55 976.601 4	0.007 8		11 ← 10	55 976.601 4	0.007 8
	12 ← 11	61 065.260 3	0.011 2		12 ← 11	61 065.260 3	0.011 2
	13 ← 12	66 153.856 5	-0.015 7		13 ← 12	66 153.856 5	-0.015 7
	14 ← 13	71 242.658 4	0.198 0 *		14 ← 13	71 242.658 4	0.198 0 *
	15 ← 14	76 330.957 5	-0.053 7 *		15 ← 14	76 330.957 5	-0.053 7 *
	16 ← 15	81 419.563 0	0.040 8 *		16 ← 15	81 419.563 0	0.040 8 *
	17 ← 16	86 508.006 9	0.015 9		17 ← 16	86 508.006 9	0.015 9
	18 ← 17	91 596.416 4	0.001 3		18 ← 17	91 596.416 4	0.001 3
	19 ← 18	96 684.795 1	0.002 8		19 ← 18	96 684.795 1	0.002 8
	20 ← 19	101 773.114 1	-0.006 3		20 ← 19	101 773.114 1	-0.006 3
	21 ← 20	106 861.383 1	-0.013 9		21 ← 20	106 861.383 1	-0.013 9
	22 ← 21	111 949.614 0	-0.005 9		22 ← 21	111 949.614 0	-0.005 9
	23 ← 22	117 037.785 7	-0.001 4		23 ← 22	117 037.785 7	-0.001 4
	32 ← 31	162 828.455 3	0.013 1		32 ← 31	162 828.455 3	0.013 1
	33 ← 32	167 915.971 0	0.031 2		33 ← 32	167 915.971 0	0.031 2
	34 ← 33	173 003.362 8	0.003 1		34 ← 33	173 003.362 8	0.003 1
	35 ← 34	178 090.700 6	0.000 6		35 ← 34	178 090.700 6	0.000 6
	42 ← 41	213 699.672 7	-0.004 4		42 ← 41	213 699.672 7	-0.004 4
	43 ← 42	218 786.299 8	-0.003 8		43 ← 42	218 786.299 8	-0.003 8
	44 ← 43	223 872.826 7	-0.003 6		44 ← 43	223 872.826 7	-0.003 6
$(6\nu_5^2)^{2e}$	45 ← 44	228 959.261 5	0.007 3	$(6\nu_5^2)^{2f}$	45 ← 44	228 959.261 5	0.007 3
	11 ← 10	56 106.651 7	-0.085 7 *		11 ← 10	56 106.651 7	-0.085 7 *
	12 ← 11	61 206.762 8	0.004 3		12 ← 11	61 206.762 8	0.004 3
	13 ← 12	66 306.614 5	-0.010 8		13 ← 12	66 306.614 5	-0.010 8
	14 ← 13	71 406.316 4	-0.008 5		14 ← 13	71 406.316 4	-0.008 5
	15 ← 14	76 505.836 9	-0.007 5		15 ← 14	76 505.836 9	-0.007 5
	16 ← 15	81 605.184 2	0.013 2		16 ← 15	81 605.184 2	0.013 2
	17 ← 16	86 704.295 0	0.003 3		17 ← 16	86 704.295 0	0.003 3

	18 ← 17	91 803.196 5	0.003 0		18 ← 17	91 807.873 6	0.000 2
	19 ← 18	96 901.869 9	0.006 2		19 ← 18	96 907.380 9	0.008 8
	20 ← 19	102 000.285 5	-0.003 8		20 ← 19	102 006.710 7	-0.008 2
	21 ← 20	107 098.449 6	-0.007 7		21 ← 20	107 105.897 6	-0.008 2
	22 ← 21	112 196.354 2	-0.000 6		22 ← 21	112 204.918 8	-0.006 0
	23 ← 22	117 293.971 9	0.003 0		23 ← 22	117 303.777 8	0.009 8
	32 ← 31	163 157.601 7	0.000 4		32 ← 31	163 184.150 2	0.006 9
	33 ← 32	168 251.673 9	0.006 8		33 ← 32	168 280.807 3	0.012 3
	34 ← 33	173 345.300 8	-0.005 5		34 ← 33	173 377.202 8	0.018 3
	35 ← 34	178 438.553 1	0.047 1		35 ← 34	178 473.267 0	-0.036 9
	42 ← 41	214 077.486 1	-0.008 4		42 ← 41	214 137.931 2	0.002 1
	43 ← 42	219 166.692 8	-0.012 3		43 ← 42	219 231.606 1	-0.004 1
	44 ← 43	224 255.348 5	-0.009 3		44 ← 43	224 324.951 6	-0.000 3
	45 ← 44	229 343.459 9	0.020 7		45 ← 44	229 417.949 3	0.002 6
$(6\nu_5^4)^{4e}$				$(6\nu_5^4)^{4f}$			
	11 ← 10	56 317.350 6	0.004 7		11 ← 10	56 317.350 6	0.004 7
	12 ← 11	61 436.645 7	0.010 6		12 ← 11	61 436.645 7	0.010 6
	13 ← 12	66 555.795 3	-0.006 6		13 ← 12	66 555.795 3	-0.006 6
	14 ← 13	71 674.843 0	0.007 0		14 ← 13	71 674.843 0	0.007 0
	15 ← 14	76 793.730 5	0.003 1		15 ← 14	76 793.730 5	0.003 1
	16 ← 15	81 912.484 3	0.018 6		16 ← 15	81 912.484 3	0.018 6
	17 ← 16	87 031.041 4	0.000 6		17 ← 16	87 031.041 4	0.000 6
	18 ← 17	92 149.415 3	-0.027 3		18 ← 17	92 149.415 3	-0.027 3
	19 ← 18	97 267.668 2	0.007 3		19 ← 18	97 267.668 2	0.007 3
	20 ← 19	102 385.676 2	-0.009 3		20 ← 19	102 385.676 2	-0.009 3
	21 ← 20	107 503.499 2	-0.007 0		21 ← 20	107 503.499 2	-0.007 0
	22 ← 21	112 621.111 3	-0.001 6		22 ← 21	112 621.111 3	-0.001 6
	23 ← 22	117 738.497 2	0.001 7		23 ← 22	117 738.497 2	0.001 7
	32 ← 31	163 783.162 6	-0.017 7		32 ← 31	163 783.162 6	-0.017 7
	33 ← 32	168 897.756 5	-0.008 1		33 ← 32	168 897.756 5	-0.008 1
	34 ← 33	174 012.061 1	0.047 7		34 ← 33	174 012.061 1	0.047 7
	42 ← 41	214 912.730 8	0.004 6		42 ← 41	214 912.730 8	0.004 6
	43 ← 42	220 023.498 3	-0.006 9		43 ← 42	220 023.498 3	-0.006 9
	44 ← 43	225 133.849 7	0.001 0		44 ← 43	225 133.849 7	0.001 0
$(6\nu_5^6)^{6e}$				$(6\nu_5^6)^{6f}$			
	11 ← 10	56 500.732 1	0.006 8		11 ← 10	56 500.732 1	0.006 8
	12 ← 11	61 636.659 4	-0.010 5		12 ← 11	61 636.659 4	-0.010 5
	13 ← 12	66 772.472 5	-0.015 6		13 ← 12	66 772.472 5	-0.015 6
	14 ← 13	71 908.175 7	0.006 4		14 ← 13	71 908.175 7	0.006 4
	15 ← 14	77 043.711 7	0.008 6		15 ← 14	77 043.711 7	0.008 6
	16 ← 15	82 179.088 9	0.010 0		16 ← 15	82 179.088 9	0.010 0
	17 ← 16	87 314.289 5	0.003 4		17 ← 16	87 314.289 5	0.003 4
	18 ← 17	92 449.317 1	0.002 6		18 ← 17	92 449.317 1	0.002 6
	19 ← 18	97 584.163 9	0.010 6		19 ← 18	97 584.163 9	0.010 6
	20 ← 19	102 718.792 6	0.000 4		20 ← 19	102 718.792 6	0.000 4
	21 ← 20	107 853.217 6	-0.003 1		21 ← 20	107 853.217 6	-0.003 1
	22 ← 21	112 987.410 2	-0.018 1		22 ← 21	112 987.410 2	-0.018 1
	23 ← 22	118 121.400 1	-0.004 5		23 ← 22	118 121.400 1	-0.004 5
	31 ← 30	159 183.648 1	0.012 7		31 ← 30	159 183.648 1	0.012 7
	32 ← 31	164 315.039 6	-0.021 2		32 ← 31	164 315.039 6	-0.021 2
	33 ← 32	169 446.138 8	-0.012 0		33 ← 32	169 446.138 8	-0.012 0
	34 ← 33	174 576.934 7	0.039 5		34 ← 33	174 576.934 7	0.039 5
	41 ← 40	210 481.559 6	-0.001 6		41 ← 40	210 481.559 6	-0.001 6
	42 ← 41	215 609.171 8	0.002 2		42 ← 41	215 609.171 8	0.002 2
	43 ← 42	220 736.341 5	0.001 5		43 ← 42	220 736.341 5	0.001 5
	44 ← 43	225 863.059 1	-0.003 0		44 ← 43	225 863.059 1	-0.003 0
$(7\nu_5^1)^{1e}$				$(7\nu_5^1)^{1f}$			
	11 ← 10	56 027.226 6	0.011 0		11 ← 10	56 378.011 4	0.003 6
	12 ← 11	61 120.348 1	0.012 8		12 ← 11	61 502.970 2	0.005 6

	13 ← 12	66 213.371 7	-0.014 6		13 ← 12	66 627.824 8	-0.013 9
	14 ← 13	71 306.361 9	-0.001 1		14 ← 13	71 752.621 1	-0.002 2
	15 ← 14	76 399.255 6	-0.004 1		15 ← 14	76 877.307 6	-0.003 7
	16 ← 15	81 492.087 4	0.016 6		16 ← 15	82 001.909 9	0.014 1
	17 ← 16	86 584.795 7	0.005 1		17 ← 16	87 126.378 7	0.008 8
	18 ← 17	91 677.414 5	0.001 0		18 ← 17	92 250.723 8	-0.002 7
	19 ← 18	96 769.940 7	0.006 8		19 ← 18	97 374.968 4	0.009 6
	20 ← 19	101 862.334 2	-0.012 0		20 ← 19	102 499.052 2	-0.007 6
	21 ← 20	106 954.631 6	-0.013 2		21 ← 20	107 623.010 2	-0.012 1
	22 ← 21	112 046.814 1	-0.010 1		22 ← 21	112 746.840 6	0.001 1
	23 ← 22	117 138.879 6	0.000 9		23 ← 22	117 870.501 2	-0.003 1
	32 ← 31	162 960.834 7	-0.014 2		32 ← 31	163 975.464 3	0.002 5
	33 ← 32	168 051.359 2	0.004 1		33 ← 32	169 097.217 2	0.004 7
	34 ← 33	173 141.708 1	0.031 3		34 ← 33	174 218.750 2	0.017 9
	35 ← 34	178 231.833 3	0.024 3		35 ← 34		
	41 ← 40				41 ← 40	210 062.293 6	-0.003 2
	42 ← 41	213 856.985 8	-0.002 4		42 ← 41	215 181.703 0	-0.004 2
	43 ← 42	218 945.413 9	-0.003 5		43 ← 42	220 300.825 1	0.004 3
	44 ← 43	224 033.607 1	-0.003 8		44 ← 43	225 419.630 4	0.000 4
	45 ← 44	229 121.569 1	0.005 2		45 ← 44		
$(7\nu_5^3)^{3e}$				$(7\nu_5^3)^{3f}$			
	11 ← 10	56 348.386 6	0.002 7		11 ← 10	56 348.386 6	-0.004 7
	12 ← 11	61 470.569 8	0.005 5		12 ← 11	61 470.569 8	0.000 3
	13 ← 12	66 592.629 2	-0.010 2		13 ← 12	66 592.629 2	-0.012 9
	14 ← 13	71 714.568 7	-0.031 5 *		14 ← 13	71 714.568 7	-0.031 6 *
	15 ← 14	76 836.490 4	0.052 9 *		15 ← 14	76 836.490 4	0.055 4 *
	16 ← 15	81 958.152 4	0.010 5		16 ← 15	81 958.152 4	0.015 3
	17 ← 16	87 079.702 1	-0.001 9		17 ← 16	87 079.702 1	0.004 5
	18 ← 17	92 201.106 0	-0.008 5		18 ← 17	92 201.106 0	-0.001 3
	19 ← 18	97 322.366 7	0.003 0		19 ← 18	97 322.366 7	0.009 7
	20 ← 19	102 443.432 4	-0.009 6		20 ← 19	102 443.432 4	-0.005 0
	21 ← 20	107 564.333 5	-0.006 1		21 ← 20	107 564.333 5	-0.005 7
	22 ← 21	112 685.053 3	0.006 5		22 ← 21	112 685.053 3	0.000 3
	23 ← 22	117 805.565 1	0.011 7		23 ← 22	117 805.565 1	-0.004 2
	32 ← 31	163 879.371 6	-0.032 6		32 ← 31	163 879.727 5	-0.003 3
	33 ← 32	168 997.333 0	-0.005 9		33 ← 32	168 997.731 9	-0.002 9
	34 ← 33	174 114.982 9	0.024 8		34 ← 33	174 115.453 5	0.021 8
	42 ← 41	215 043.175 3	-0.076 4 *		42 ← 41	215 044.687 8	0.018 1 *
	43 ← 42	220 157.545 2	0.000 9		43 ← 42	220 159.103 8	-0.012 6
	44 ← 43	225 271.413 1	-0.000 8		44 ← 43	225 273.155 7	0.010 2
$(7\nu_5^5)^{5e}$				$(7\nu_5^5)^{5f}$			
	11 ← 10	56 537.755 7	-0.014 2		11 ← 10	56 537.755 7	-0.014 2
	12 ← 11	61 677.089 8	-0.000 2		12 ← 11	61 677.089 8	-0.000 2
	13 ← 12	66 816.269 0	-0.016 6		13 ← 12	66 816.269 0	-0.016 6
	14 ← 13	71 955.343 0	-0.003 4		14 ← 13	71 955.343 0	-0.003 4
	15 ← 14	77 094.263 4	0.001 3		15 ← 14	77 094.263 4	0.001 3
	16 ← 15	82 233.030 4	0.008 1		16 ← 15	82 233.030 4	0.008 1
	17 ← 16	87 371.618 5	0.001 8		17 ← 16	87 371.618 5	0.001 8
	18 ← 17	92 510.034 1	-0.000 8		18 ← 17	92 510.034 1	-0.000 8
	19 ← 18	97 648.276 5	0.009 8		19 ← 18	97 648.276 5	0.009 8
	20 ← 19	102 786.325 6	0.023 9		20 ← 19	102 786.325 6	0.023 9
	21 ← 20	107 924.119 2	-0.010 4		21 ← 20	107 924.119 2	-0.010 4
	22 ← 21	113 061.741 7	0.001 6		22 ← 21	113 061.741 7	0.001 6
	23 ← 22	118 199.117 5	-0.005 4		23 ← 22	118 199.117 5	-0.005 4
	31 ← 30	159 288.759 6	0.003 8		31 ← 30	159 288.759 6	0.003 8
	32 ← 31	164 423.635 6	0.008 1		32 ← 31	164 423.635 6	0.008 1
	33 ← 32	169 558.154 2	-0.014 9		33 ← 32	169 558.154 2	-0.014 9
	34 ← 33	174 692.360 1	-0.010 2		34 ← 33	174 692.360 1	-0.010 2
	41 ← 40	210 621.395 9	-0.000 2		41 ← 40	210 621.395 9	-0.000 2

$(7\nu_5^7)^{7e}$	42 \leftarrow 41	215 752.509 5	0.000 1
	43 \leftarrow 42	220 883.185 9	-0.005 3
	44 \leftarrow 43	226 013.437 0	0.005 6
	11 \leftarrow 10	56 697.663 3	0.006 1
$(7\nu_5^7)^{7f}$	12 \leftarrow 11	61 851.548 9	0.048 8 *
	13 \leftarrow 12	67 005.178 6	-0.036 7 *
	14 \leftarrow 13	72 158.786 5	-0.005 8
	15 \leftarrow 14	77 312.223 6	0.003 2
$(8\nu_5^2)^{2e}$	16 \leftarrow 15	82 465.495 6	0.006 7
	17 \leftarrow 16	87 618.586 6	-0.000 8
	18 \leftarrow 17	92 771.504 9	-0.000 3
	19 \leftarrow 18	97 924.235 4	0.003 7
$(8\nu_5^2)^{2f}$	20 \leftarrow 19	103 076.750 3	-0.006 1
	21 \leftarrow 20	108 229.059 5	-0.009 1
	22 \leftarrow 21	113 381.160 8	0.002 9
	23 \leftarrow 22	118 533.015 9	0.002 4
$(8\nu_5^4)^{4e}$	31 \leftarrow 30	159 738.184 8	-0.002 6
	32 \leftarrow 31	164 887.451 7	-0.015 9
	33 \leftarrow 32	170 036.402 3	-0.007 0
	34 \leftarrow 33	175 185.017 7	0.015 8
$(8\nu_5^4)^{4f}$	41 \leftarrow 40	211 214.511 8	0.007 6
	42 \leftarrow 41	216 359.929 7	-0.001 0
	43 \leftarrow 42	221 504.912 4	-0.002 4
	44 \leftarrow 43	226 649.444 2	-0.002 1
$(8\nu_5^4)^{4e}$	11 \leftarrow 10	56 424.971 0	-0.090 6 *
	12 \leftarrow 11	61 553.857 3	-0.021 4
	13 \leftarrow 12	66 682.489 7	-0.013 1
	14 \leftarrow 13	71 810.917 9	0.000 5
$(8\nu_5^4)^{4f}$	15 \leftarrow 14	76 939.102 3	-0.003 4
	16 \leftarrow 15	82 067.068 8	0.018 0
	17 \leftarrow 16	87 194.742 5	0.006 7
	18 \leftarrow 17	92 322.145 3	0.001 8
$(8\nu_5^4)^{4e}$	19 \leftarrow 18	97 449.265 7	0.009 1
	20 \leftarrow 19	102 576.060 1	0.002 3
	21 \leftarrow 20	107 702.528 6	-0.000 8
	22 \leftarrow 21	112 828.650 2	-0.003 8
$(8\nu_5^4)^{4f}$	23 \leftarrow 22	117 954.419 7	0.006 0
	32 \leftarrow 31	164 066.839 5	-0.023 5
	33 \leftarrow 32	169 187.974 3	-0.007 6
	34 \leftarrow 33	174 308.507 4	-0.029 6
$(8\nu_5^4)^{4e}$	41 \leftarrow 40	210 135.177 4	0.011 2
	42 \leftarrow 41	215 250.592 6	0.004 2
	43 \leftarrow 42	220 365.294 3	-0.001 5
	44 \leftarrow 43	225 479.267 3	-0.006 6
$(8\nu_5^4)^{4f}$	11 \leftarrow 10	56 589.797 5	-0.001 9
	13 \leftarrow 12	66 877.754 5	-0.018 7
	14 \leftarrow 13	72 021.575 2	0.012 4
	15 \leftarrow 14	77 165.213 5	0.006 6
$(8\nu_5^4)^{4e}$	16 \leftarrow 15	82 308.699 2	0.003 9
	17 \leftarrow 16	87 452.029 2	0.011 7
	18 \leftarrow 17	92 595.168 1	0.004 8
	19 \leftarrow 18	97 738.117 8	-0.004 4
$(8\nu_5^4)^{4f}$	20 \leftarrow 19	102 880.879 7	-0.004 2
	21 \leftarrow 20	108 023.424 6	-0.013 5
	22 \leftarrow 21	113 165.775 7	0.001 3
	23 \leftarrow 22	118 307.882 2	-0.000 3

$(8\nu_5^6)^{6e}$	31 \leftarrow 30	159 435.298 1	0.003 7
	32 \leftarrow 31	164 574.900 6	0.015 8
	33 \leftarrow 32	169 714.130 7	-0.013 4
	41 \leftarrow 40	210 815.073 7	0.005 1
	42 \leftarrow 41	215 950.882 9	-0.004 4
	43 \leftarrow 42	221 086.273 9	0.001 1
	44 \leftarrow 43	226 221.213 9	-0.001 0
	11 \leftarrow 10	56 747.066 4	-0.001 1
	12 \leftarrow 11	61 905.402 5	-0.004 4
	13 \leftarrow 12	67 063.590 2	-0.029 7 *
$(8\nu_5^8)^{8e}$	14 \leftarrow 13	72 221.682 3	-0.013 7 *
	16 \leftarrow 15	82 537.418 1	0.023 0
	17 \leftarrow 16	87 694.992 1	-0.005 0
	18 \leftarrow 17	92 852.420 4	0.000 2
	19 \leftarrow 18	98 009.662 9	0.009 2
	20 \leftarrow 19	103 166.684 0	-0.003 3
	21 \leftarrow 20	108 323.501 0	-0.009 4
	22 \leftarrow 21	113 480.099 6	-0.012 9
	23 \leftarrow 22	118 636.482 5	-0.000 7
	31 \leftarrow 30	159 877.877 7	0.014 1
$(9\nu_5^5)^{5e}$	32 \leftarrow 31	165 031.681 7	0.000 2
	33 \leftarrow 32	170 185.157 5	-0.006 3
	34 \leftarrow 33	175 338.325 5	0.025 6
	41 \leftarrow 40	211 399.690 6	-0.003 0
	42 \leftarrow 41	216 549.684 5	-0.004 4
	43 \leftarrow 42	221 699.250 6	0.005 3
	44 \leftarrow 43	226 848.351 7	-0.000 7
	11 \leftarrow 10	56 890.123 4	0.003 0
	12 \leftarrow 11	62 061.456 2	0.002 5
	13 \leftarrow 12	67 232.641 5	-0.016 1
$(8\nu_5^6)^{6f}$	14 \leftarrow 13	72 403.721 1	-0.000 3
	15 \leftarrow 14	77 574.644 8	0.010 4
	16 \leftarrow 15	82 745.393 0	0.007 2
	17 \leftarrow 16	87 915.967 0	0.002 2
	18 \leftarrow 17	93 086.359 3	-0.001 5
	19 \leftarrow 18	98 256.566 8	0.003 7
	20 \leftarrow 19	103 426.554 2	-0.006 6
	21 \leftarrow 20	108 596.337 7	-0.005 5
	22 \leftarrow 21	113 765.898 8	-0.000 9
	23 \leftarrow 22	118 935.219 7	0.000 1
$(8\nu_5^8)^{8f}$	31 \leftarrow 30	160 279.988 3	0.011 2
	32 \leftarrow 31	165 446.686 3	-0.000 4
	33 \leftarrow 32	170 613.052 9	-0.000 3
	41 \leftarrow 40	211 930.359 3	-0.000 4
	42 \leftarrow 41	217 093.159 5	-0.002 2
	43 \leftarrow 42	222 255.518 2	0.003 2
	44 \leftarrow 43	227 417.408 1	-0.001 2
	11 \leftarrow 10	56 806.943 6	0.002 1
	12 \leftarrow 11	61 970.730 6	0.010 1
	20 \leftarrow 19	103 275.408 3	-0.065 8 *
$(9\nu_5^5)^{5f}$	21 \leftarrow 20	108 437.717 5	-0.006 9
	22 \leftarrow 21	113 599.752 0	0.000 2
	23 \leftarrow 22	118 761.541 3	-0.004 4
	31 \leftarrow 30	160 046.216 9	-0.002 5
	32 \leftarrow 31	165 205.447 3	0.012 3
	33 \leftarrow 32	170 364.330 5	0.019 3
	11 \leftarrow 10	56 806.943 6	0.002 1
	12 \leftarrow 11	61 970.730 6	0.010 1
	20 \leftarrow 19	103 275.408 3	-0.065 8 *
	21 \leftarrow 20	108 437.717 5	-0.006 9
$(8\nu_5^6)^{6e}$	22 \leftarrow 21	113 599.752 0	0.000 2
	23 \leftarrow 22	118 761.541 3	-0.004 4
	31 \leftarrow 30	160 046.216 9	-0.002 5
	32 \leftarrow 31	165 205.447 3	0.012 3
	33 \leftarrow 32	170 364.330 5	0.019 3
	11 \leftarrow 10	56 747.066 4	-0.001 1
	12 \leftarrow 11	61 905.402 5	-0.004 4
	13 \leftarrow 12	67 063.590 2	-0.029 7 *
	14 \leftarrow 13	72 221.682 3	-0.013 7 *
	16 \leftarrow 15	82 537.418 1	0.023 0
$(8\nu_5^8)^{8e}$	17 \leftarrow 16	87 694.992 1	-0.005 0
	18 \leftarrow 17	92 852.420 4	0.000 2
	19 \leftarrow 18	98 009.662 9	0.009 2
	20 \leftarrow 19	103 166.684 0	-0.003 3
	21 \leftarrow 20	108 323.501 0	-0.009 4
	22 \leftarrow 21	113 480.099 6	-0.012 9
	23 \leftarrow 22	118 636.482 5	-0.000 7
	31 \leftarrow 30	159 877.877 7	0.014 1
	32 \leftarrow 31	165 031.681 7	0.000 2
	33 \leftarrow 32	170 185.157 5	-0.006 3
$(8\nu_5^6)^{6f}$	34 \leftarrow 33	175 338.325 5	0.025 6
	41 \leftarrow 40	211 399.690 6	-0.003 0
	42 \leftarrow 41	216 549.684 5	-0.004 4
	43 \leftarrow 42	221 699.250 6	0.005 3
	44 \leftarrow 43	226 848.351 7	-0.000 7
	11 \leftarrow 10	56 890.123 4	0.003 0
	12 \leftarrow 11	62 061.456 2	0.002 5
	13 \leftarrow 12	67 232.641 5	-0.016 1
	14 \leftarrow 13	72 403.721 1	-0.000 3
	15 \leftarrow 14	77 574.644 8	0.010 4
$(8\nu_5^8)^{8f}$	16 \leftarrow 15	82 745.393 0	0.007 2
	17 \leftarrow 16	87 915.967 0	0.002 2
	18 \leftarrow 17	93 086.359 3	-0.001 5
	19 \leftarrow 18	98 256.566 8	0.003 7
	20 \leftarrow 19	103 426.554 2	-0.006 6
	21 \leftarrow 20	108 596.337 7	-0.005 5
	22 \leftarrow 21	113 765.898 8	-0.000 9
	23 \leftarrow 22	118 935.219 7	0.000 1
	31 \leftarrow 30	160 279.988 3	0.011 2
	32 \leftarrow 31	165 446.686 3	-0.000 4
$(9\nu_5^5)^{5e}$	33 \leftarrow 32	170 613.052 9	-0.000 3
	41 \leftarrow 40	211 930.359 3	-0.000 4
	42 \leftarrow 41	217 093.159 5	-0.002 2
	43 \leftarrow 42	222 255.518 2	0.003 2
	44 \leftarrow 43	227 417.408 1	-0.001 2
	11 \leftarrow 10	56 806.943 6	0.002 1
	12 \leftarrow 11	61 970.730 6	0.010 1
	20 \leftarrow 19	103 275.408 3	-0.065 8 *
	21 \leftarrow 20	108 437.717 5	-0.006 9
	22 \leftarrow 21	113 599.752 0	0.000 2
$(9\nu_5^5)^{5f}$	23 \leftarrow 22	118 761.541 3	-0.004 4
	31 \leftarrow 30	160 046.216 9	-0.002 5
	32 \leftarrow 31	165 205.447 3	0.012 3
	33 \leftarrow 32	170 364.330 5	0.019 3
	11 \leftarrow 10	56 806.943 6	0.002 1
	12 \leftarrow 11	61 970.730 6	0.010 1
	20 \leftarrow 19	103 275.408 3	-0.065 8 *
	21 \leftarrow 20	108 437.717 5	-0.006 9
	22 \leftarrow 21	113 599.752 0	0.000 2
	23 \leftarrow 22	118 761.541 3	-0.004 4

$(9\nu_5^7)^{7e}$	34 \leftarrow 33	175 522.811 3	-0.026 1
	41 \leftarrow 40	211 621.833 5	0.001 2
	42 \leftarrow 41	216 777.184 6	0.006 8
	43 \leftarrow 42	221 932.078 7	0.000 5
	44 \leftarrow 43	227 086.516 7	-0.006 2
$(9\nu_5^7)^{7f}$	34 \leftarrow 33	175 522.811 3	-0.026 1
	41 \leftarrow 40	211 621.833 5	0.001 2
	42 \leftarrow 41	216 777.184 6	0.006 8
	43 \leftarrow 42	221 932.078 7	0.000 5
	44 \leftarrow 43	227 086.516 7	-0.006 2
$(9\nu_5^9)^{9e}$	11 \leftarrow 10	56 947.877 1	0.026 2
	12 \leftarrow 11	62 124.463 0	0.028 1 *
	13 \leftarrow 12	67 300.838 5	-0.051 8 *
	14 \leftarrow 13	72 477.207 3	0.001 1
	15 \leftarrow 14	77 653.387 4	0.015 3
	16 \leftarrow 15	82 829.395 2	0.018 0
	17 \leftarrow 16	88 005.175 4	-0.035 3
	18 \leftarrow 17	93 180.845 0	-0.017 1
	19 \leftarrow 18	98 356.322 4	0.001 9
	20 \leftarrow 19	103 531.567 9	-0.007 5
	21 \leftarrow 20	108 706.613 5	-0.002 4
	22 \leftarrow 21	113 881.436 6	0.005 1
	31 \leftarrow 30	160 442.881 3	-0.005 9
	32 \leftarrow 31	165 614.838 2	-0.028 2
	33 \leftarrow 32	170 786.540 7	0.037 4
	34 \leftarrow 33	175 957.800 7	0.013 2
	41 \leftarrow 40	212 146.034 3	0.027 9
	42 \leftarrow 41	217 314.052 5	-0.033 8
	43 \leftarrow 42	222 481.583 8	-0.134 3 *
	44 \leftarrow 43	227 648.897 2	0.006 0
$(9\nu_5^9)^{9f}$	11 \leftarrow 10	56 947.877 1	0.026 2
	12 \leftarrow 11	62 124.463 0	0.028 1 *
	13 \leftarrow 12	67 300.838 5	-0.051 8 *
	14 \leftarrow 13	72 477.207 3	0.001 1
	15 \leftarrow 14	77 653.387 4	0.015 3
	16 \leftarrow 15	82 829.395 2	0.018 0
	17 \leftarrow 16	88 005.175 4	-0.035 3
	18 \leftarrow 17	93 180.845 0	-0.017 1
	19 \leftarrow 18	98 356.322 4	0.001 9
	20 \leftarrow 19	103 531.567 9	-0.007 5
	21 \leftarrow 20	108 706.613 5	-0.002 4
	22 \leftarrow 21	113 881.436 6	0.005 1
	31 \leftarrow 30	160 442.881 3	-0.005 9
	32 \leftarrow 31	165 614.838 2	-0.028 2
	33 \leftarrow 32	170 786.540 7	0.037 4
	34 \leftarrow 33	175 957.800 7	0.013 2
	41 \leftarrow 40	212 146.034 3	0.027 9
	42 \leftarrow 41	217 314.052 5	-0.033 8
	43 \leftarrow 42	222 481.583 8	-0.134 3 *
	44 \leftarrow 43	227 648.897 2	0.006 0
$(10\nu_5^6)^{6e}$	11 \leftarrow 10	57 078.697 4	-0.005 9
	12 \leftarrow 11	62 267.178 6	0.006 6
	13 \leftarrow 12	67 455.505 4	-0.003 9
	14 \leftarrow 13	72 643.721 8	0.017 6 *
	15 \leftarrow 14	77 831.750 3	0.004 7
	16 \leftarrow 15	83 019.622 8	0.000 0
	17 \leftarrow 16	88 207.324 0	-0.000 7
	18 \leftarrow 17	93 394.838 8	-0.001 6
	19 \leftarrow 18	98 582.169 5	0.010 4
	20 \leftarrow 19	103 769.265 7	-0.004 2
	21 \leftarrow 20	108 956.156 1	-0.005 6
	22 \leftarrow 21	114 142.821 2	-0.002 6
	31 \leftarrow 30	160 810.664 3	0.015 8
	32 \leftarrow 31	165 994.381 2	-0.034 1 *
	34 \leftarrow 33	176 360.956 8	0.065 9 *
	41 \leftarrow 40	212 631.315 4	-0.000 2
	42 \leftarrow 41	217 811.101 0	-0.006 5
	43 \leftarrow 42	222 990.447 5	0.004 5
	44 \leftarrow 43	228 169.312 2	0.000 8
$(10\nu_5^6)^{6f}$	11 \leftarrow 10	57 078.697 4	-0.005 9
	12 \leftarrow 11	62 267.178 6	0.006 6
	13 \leftarrow 12	67 455.505 4	-0.003 9
	14 \leftarrow 13	72 643.721 8	0.017 6 *
	15 \leftarrow 14	77 831.750 3	0.004 7
	16 \leftarrow 15	83 019.622 8	0.000 0
	17 \leftarrow 16	88 207.324 0	-0.000 7
	18 \leftarrow 17	93 394.838 8	-0.001 6
	19 \leftarrow 18	98 582.169 5	0.010 4
	20 \leftarrow 19	103 769.265 7	-0.004 2
	21 \leftarrow 20	108 956.156 1	-0.005 6
	22 \leftarrow 21	114 142.821 2	-0.002 6
	31 \leftarrow 30	160 810.664 3	0.015 8
	32 \leftarrow 31	165 994.381 2	-0.034 1 *
	34 \leftarrow 33	176 360.956 8	0.065 9 *
	41 \leftarrow 40	212 631.315 4	-0.000 2
	42 \leftarrow 41	217 811.101 0	-0.006 5
	43 \leftarrow 42	222 990.447 5	0.004 5
	44 \leftarrow 43	228 169.312 2	0.000 8
$(10\nu_5^8)^{8e}$	31 \leftarrow 30	160 631.434 7	-0.021 3
	32 \leftarrow 31	165 809.468 2	0.040 7
	33 \leftarrow 32	170 987.028 3	-0.019 4
	34 \leftarrow 33	176 164.184 7	-0.121 0 *
	16 \leftarrow 15	83 111.405 9	-0.002 5
	17 \leftarrow 16	88 304.847 7	-0.000 3
	18 \leftarrow 17	93 498.102 3	0.000 7
	19 \leftarrow 18	98 691.163 4	0.005 1
	20 \leftarrow 19	103 883.936 6	-0.070 5 *
	21 \leftarrow 20	109 076.640 2	0.003 0
	22 \leftarrow 21	114 269.032 0	-0.005 6
$(10\nu_5^8)^{8f}$	31 \leftarrow 30	160 631.434 7	-0.021 3
	32 \leftarrow 31	165 809.468 2	0.040 7
	33 \leftarrow 32	170 987.028 3	-0.019 4
	34 \leftarrow 33	176 164.184 7	-0.121 0 *
	16 \leftarrow 15	83 111.405 9	-0.002 5
	17 \leftarrow 16	88 304.847 7	-0.000 3
	18 \leftarrow 17	93 498.102 3	0.000 7
	19 \leftarrow 18	98 691.163 4	0.005 1
	20 \leftarrow 19	103 883.936 6	-0.070 5 *
	21 \leftarrow 20	109 076.640 2	0.003 0
	22 \leftarrow 21	114 269.032 0	-0.005 6

$(10\nu_5^{10})^{10e}$	31 \leftarrow 30	160 988.485 8	-0.022 5
	32 \leftarrow 31	166 178.034 0	0.021 1
	33 \leftarrow 32	171 367.070 0	-0.098 2 *
	34 \leftarrow 33	176 555.963 8	0.000 6
	41 \leftarrow 40	212 866.527 7	-0.004 7
	42 \leftarrow 41	218 052.062 7	0.006 8
	44 \leftarrow 43	228 421.717 2	-0.002 2
	16 \leftarrow 15	83 288.910 0	0.003 7
	17 \leftarrow 16	88 493.413 6	-0.005 8
	18 \leftarrow 17	93 697.771 9	0.029 2
$(\nu_4^1)^{1e}$	19 \leftarrow 18	98 901.865 3	0.000 1
	20 \leftarrow 19	104 105.768 6	-0.007 1
	21 \leftarrow 20	109 309.448 5	-0.014 5
	22 \leftarrow 21	114 512.916 1	0.000 1
	31 \leftarrow 30	161 331.604 9	-0.008 1
	32 \leftarrow 31	166 532.090 7	-0.020 2
	33 \leftarrow 32	171 732.230 1	-0.022 0
	34 \leftarrow 33	176 932.029 2	0.003 7
	41 \leftarrow 40	213 319.222 3	0.013 6
	42 \leftarrow 41	218 515.642 4	0.002 1
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0e}$	43 \leftarrow 42	223 711.621 0	0.016 6
	44 \leftarrow 43	228 907.066 3	-0.023 4
	11 \leftarrow 10	55 230.609 9	0.000 9
	12 \leftarrow 11	60 251.004 3	0.013 4
	13 \leftarrow 12	65 271.210 0	-0.010 9
	14 \leftarrow 13	70 291.279 2	-0.007 1
	15 \leftarrow 14	75 311.176 6	0.002 1
	16 \leftarrow 15	80 330.886 3	0.013 3
	17 \leftarrow 16	85 350.374 2	0.005 3
	18 \leftarrow 17	90 369.649 4	-0.000 5
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0f}$	19 \leftarrow 18	95 388.712 4	0.009 2
	20 \leftarrow 19	100 407.498 9	-0.017 3
	21 \leftarrow 20	105 426.065 3	-0.011 2
	22 \leftarrow 21	110 444.367 3	-0.004 0
	23 \leftarrow 22	115 462.393 3	0.005 2
	32 \leftarrow 31	160 609.961 0	-0.000 0
	33 \leftarrow 32	165 624.504 9	-0.004 0
	34 \leftarrow 33	170 638.644 3	0.003 1
	35 \leftarrow 34	175 652.378 6	0.033 0
	42 \leftarrow 41	210 735.251 7	0.000 1
$(10\nu_5^{10})^{10f}$	43 \leftarrow 42	215 745.076 2	-0.010 3
	44 \leftarrow 43	220 754.382 9	0.000 7
	45 \leftarrow 44	225 763.132 0	0.005 4
	11 \leftarrow 10	55 368.763 5	-0.001 1
	12 \leftarrow 11	60 401.842 9	0.012 6
	13 \leftarrow 12	65 434.765 9	-0.010 7
	14 \leftarrow 13	70 467.591 8	-0.001 8
	15 \leftarrow 14	75 500.274 9	0.003 6
	16 \leftarrow 15	80 532.815 7	0.015 8
	17 \leftarrow 16	85 565.176 3	0.006 8
$(\nu_4^1)^{1f}$	18 \leftarrow 17	90 597.374 1	0.003 8
	19 \leftarrow 18	95 629.399 1	0.006 7
	20 \leftarrow 19	100 661.210 3	-0.015 7
	21 \leftarrow 20	105 692.849 8	-0.011 5
	22 \leftarrow 21	110 724.278 9	-0.009 7
	23 \leftarrow 22	115 755.496 7	-0.001 4
	11 \leftarrow 10	55 283.555 5	-0.023 7
	12 \leftarrow 11	60 308.668 3	-0.003 3
	13 \leftarrow 12	65 333.557 0	-0.027 7
	14 \leftarrow 13	70 358.284 7	-0.018 8
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0f}$	15 \leftarrow 14	75 382.809 6	-0.003 6
	16 \leftarrow 15	80 407.109 4	0.010 6
	17 \leftarrow 16	85 431.149 9	0.004 4
	18 \leftarrow 17	90 454.941 9	0.003 6
	19 \leftarrow 18	95 478.472 0	0.009 7
	20 \leftarrow 19	100 501.705 9	0.003 3
	21 \leftarrow 20	105 524.644 6	0.000 1
	22 \leftarrow 21	110 547.282 9	0.010 0
	23 \leftarrow 22	115 569.595 4	0.022 4
	32 \leftarrow 31	160 753.061 9	0.008 9
$(10\nu_5^{10})^{10e}$	33 \leftarrow 32	165 771.255 2	0.000 6
	34 \leftarrow 33	170 788.961 4	-0.003 7
	35 \leftarrow 34	175 806.191 4	0.021 8
	42 \leftarrow 41	210 911.167 9	-0.031 2
	43 \leftarrow 42	215 923.809 6	-0.017 3
	44 \leftarrow 43	220 935.821 2	0.004 6
	45 \leftarrow 44	225 947.182 6	0.028 9
	11 \leftarrow 10	55 492.626 3	-0.000 8
	12 \leftarrow 11	60 536.784 9	0.005 4
	13 \leftarrow 12	65 570.857 8	-0.006 4
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{0e}$	14 \leftarrow 13	70 624.570 8	-0.006 4
	15 \leftarrow 14	75 668.187 3	-0.007 9
	16 \leftarrow 15	80 711.615 2	0.007 3
	17 \leftarrow 16	85 754.803 1	0.001 3
	18 \leftarrow 17	90 797.756 1	-0.007 2
	19 \leftarrow 18	95 840.481 1	0.002 1
	20 \leftarrow 19	100 882.929 0	-0.006 4
	21 \leftarrow 20	105 925.119 4	0.000 1
	22 \leftarrow 21	110 967.032 5	0.015 4
	23 \leftarrow 22	116 008.611 2	-0.004 5

	32 ← 31	161 025.001 3	0.020 7		32 ← 31	161 367.356 8	-0.003 0
	33 ← 32	166 053.450 7	-0.029 0		33 ← 32	166 405.231 8	-0.011 5
	34 ← 33	171 081.675 2	0.020 1		34 ← 33	171 442.721 1	0.036 8
	35 ← 34	176 109.522 7	0.025 3		35 ← 34	176 479.663 5	-0.006 6
	42 ← 41	211 294.272 8	-0.004 9		42 ← 41	211 724.768 3	-0.005 4
	43 ← 42	216 319.119 0	0.000 7		43 ← 42	216 757.669 8	0.000 2
	44 ← 43	221 343.546 5	0.004 4		44 ← 43	221 789.989 1	-0.010 2
	45 ← 44	226 367.537 3	-0.002 8		45 ← 44	226 821.762 5	0.011 6
$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{2e}$				$(\nu_4^1 + \nu_5^1)^{2f}$			
	11 ← 10	55 452.878 5	-0.085 5 *		11 ← 10	55 453.722 0	0.075 3 *
	12 ← 11	60 493.548 8	0.012 3		12 ← 11	60 494.430 6	0.006 3
	13 ← 12	65 533.942 0	-0.009 0		13 ← 12	65 535.077 0	-0.004 1
	14 ← 13	70 574.187 0	-0.007 4		14 ← 13	70 575.601 8	-0.005 2
	15 ← 14	75 614.251 4	-0.002 2		15 ← 14	75 615.992 8	0.000 8
	16 ← 15	80 654.130 3	0.014 8		16 ← 15	80 656.240 7	0.014 7
	17 ← 16	85 693.774 9	0.007 8		17 ← 16	85 696.308 0	0.009 0
	18 ← 17	90 733.199 2	0.003 9		18 ← 17	90 736.196 6	-0.004 3
	19 ← 18	95 772.394 1	0.007 1		19 ← 18	95 775.928 0	0.006 4
	20 ← 19	100 811.314 6	-0.014 7		20 ← 19	100 815.435 9	-0.015 1
	21 ← 20	105 849.999 1	-0.010 1		21 ← 20	105 854.771 7	-0.007 4
	22 ← 21	110 888.410 6	-0.003 0		22 ← 21	110 893.894 2	-0.001 6
	23 ← 22	115 926.495 6	-0.034 0 *		23 ← 22	115 932.792 1	0.001 0
	32 ← 31	161 254.466 4	-0.002 5		32 ← 31	161 271.236 6	0.014 0
	33 ← 32	166 289.011 4	0.018 1		33 ← 32	166 307.333 1	-0.016 7
	34 ← 33	171 323.084 1	-0.004 4		34 ← 33	171 343.175 9	0.031 1
	35 ← 34	176 356.818 2	0.076 4 *		35 ← 34	176 378.591 0	-0.006 6
	42 ← 41	211 578.886 1	-0.000 1		42 ← 41	211 616.333 9	-0.005 0
	43 ← 42	216 608.557 0	0.003 7		43 ← 42	216 648.687 6	-0.003 8
	44 ← 43	221 637.723 2	0.056 7 *		44 ← 43	221 680.607 9	-0.003 2
	45 ← 44	226 666.210 2	-0.003 1		45 ← 44	226 712.096 8	0.009 0
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^0)^{1e}$				$(\nu_4^1 + 2\nu_5^0)^{1f}$			
	11 ← 10	55 126.822 2	-0.003 2		11 ← 10	55 160.448 2	0.009 9
	12 ← 11	60 137.961 2	-0.002 3		12 ← 11	60 174.718 4	0.017 2
	13 ← 12	65 148.981 3	-0.018 6		13 ← 12	65 188.866 6	-0.013 7
	14 ← 13	70 159.909 9	-0.016 2		14 ← 13	70 202.949 3	-0.019 5
	15 ← 14	75 170.739 8	0.005 9		15 ← 14	75 216.959 3	-0.000 5
	16 ← 15	80 181.425 1	0.010 1		16 ← 15	80 230.852 1	0.005 5
	17 ← 16	85 191.978 1	0.016 9		17 ← 16	85 244.642 7	0.020 4
	18 ← 17	90 202.357 8	-0.006 4		18 ← 17	90 258.276 1	-0.004 3
	19 ← 18	95 212.620 3	0.004 4		19 ← 18	95 271.817 2	0.003 1
	20 ← 19	100 222.705 0	-0.003 3		20 ← 19	100 285.203 5	-0.013 3
	21 ← 20	105 232.630 5	-0.002 7		21 ← 20	105 298.476 0	-0.006 0
	22 ← 21	110 242.381 0	-0.001 7		22 ← 21	110 311.593 8	-0.009 2
	23 ← 22	115 251.958 7	0.009 9		23 ← 22	115 324.580 6	0.007 1
	32 ← 31	160 328.524 8	0.014 5		32 ← 31	160 433.509 2	0.016 8
	33 ← 32	165 335.834 2	0.015 0		33 ← 32	165 444.635 6	0.021 5
	34 ← 33	170 342.858 4	-0.003 2		34 ← 33	170 455.537 7	0.019 7
	35 ← 34				35 ← 34	175 466.184 8	-0.013 8
	42 ← 41	210 388.764 0	-0.010 4		42 ← 41	210 534.239 7	-0.009 7
	43 ← 42	215 393.096 9	-0.013 1		43 ← 42	215 542.948 6	-0.000 7
	44 ← 43	220 397.116 3	0.003 9		44 ← 43	220 551.376 5	-0.002 2
	45 ← 44	225 400.788 2	0.012 7		45 ← 44	225 559.540 6	0.007 5
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1e}$				$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{1f}$			
	11 ← 10	55 588.120 8	0.000 3		11 ← 10	55 622.625 3	-0.003 6
	12 ← 11	60 641.199 6	0.015 0		12 ← 11	60 678.717 1	0.016 9
	13 ← 12	65 694.134 7	-0.009 2		13 ← 12	65 734.620 1	-0.012 8
	14 ← 13	70 746.980 0	-0.009 9		14 ← 13	70 790.417 2	0.001 6
	15 ← 14	75 799.705 8	-0.008 0		15 ← 14	75 846.033 4	-0.003 4
	16 ← 15	80 852.322 1	0.015 3		16 ← 15	80 901.501 3	0.016 2

	17 ← 16	85 904.769 0	0.008 7		17 ← 16	85 956.756 4	0.007 6
	18 ← 17	90 957.065 9	0.000 4		18 ← 17	91 011.814 7	-0.001 9
	19 ← 18	96 009.222 3	0.008 5		19 ← 18	96 066.684 6	0.007 6
	20 ← 19	101 061.187 6	-0.008 8		20 ← 19	101 121.307 8	-0.010 9
	21 ← 20	106 112.994 5	-0.010 2		21 ← 20	106 175.720 7	-0.009 4
	22 ← 21	111 164.622 9	-0.007 1		22 ← 21	111 229.890 9	-0.008 9
	23 ← 22	116 216.065 7	0.002 2		23 ← 22	116 283.815 8	-0.000 8
	32 ← 31	161 668.910 0	0.003 8		32 ← 31	161 755.811 2	0.000 5
	33 ← 32	166 717.951 3	0.005 7		33 ← 32	166 806.600 6	0.025 8
	34 ← 33	171 766.728 8	0.030 9		34 ← 33	171 856.936 7	-0.025 1
	35 ← 34	176 815.141 8	-0.012 9		35 ← 34	176 906.982 6	0.022 0
	42 ← 41	212 145.320 0	-0.030 3 *		42 ← 41	212 245.158 9	0.006 7
	43 ← 42	217 191.125 9	-0.006 1		43 ← 42	217 291.646 8	-0.000 7
	44 ← 43	222 236.539 7	-0.001 0		44 ← 43	222 337.641 3	-0.014 2
	45 ← 44	227 281.572 4	0.004 6		45 ← 44	227 383.172 8	0.007 5
$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{3e}$				$(\nu_4^1 + 2\nu_5^2)^{3f}$			
	11 ← 10	55 686.024 3	0.080 2 *		11 ← 10	55 686.024 3	0.080 2 *
	12 ← 11	60 747.777 0	0.043 3 *		12 ← 11	60 747.777 0	0.043 3 *
	13 ← 12	65 809.397 2	0.021 7		13 ← 12	65 809.397 2	0.021 7
	15 ← 14	75 932.180 0	0.013 0		15 ← 14	75 932.180 0	0.013 0
	16 ← 15	80 993.324 8	0.032 1		16 ← 15	80 993.324 8	0.032 1
	17 ← 16	86 054.236 2	0.013 7		17 ← 16	86 054.236 2	0.013 7
	18 ← 17	91 114.945 5	0.001 1		18 ← 17	91 114.945 5	0.001 1
	19 ← 18	96 175.453 0	0.006 3		19 ← 18	96 175.453 0	0.006 3
	20 ← 19	101 235.699 7	-0.017 9		20 ← 19	101 235.699 7	-0.017 9
	21 ← 20	106 295.722 0	-0.023 5		21 ← 20	106 295.722 0	-0.023 5
	22 ← 21	111 355.497 5	-0.021 3		22 ← 21	111 355.497 5	-0.021 3
	23 ← 22	116 415.006 6	-0.019 5		23 ← 22	116 415.006 6	-0.019 5
	32 ← 31	161 936.756 8	-0.015 1		32 ← 31	161 936.756 8	-0.015 1
	33 ← 32	166 993.004 2	-0.004 5		33 ← 32	166 993.004 2	-0.004 5
	34 ← 33	172 048.863 5	0.003 5		34 ← 33	172 048.863 5	0.003 5
	35 ← 34	177 104.319 8	0.004 3		35 ← 34	177 104.319 8	0.004 3
	42 ← 41	212 480.629 9	0.027 8		42 ← 41	212 480.629 9	0.027 8
	43 ← 42	217 532.565 3	0.021 2		43 ← 42	217 532.565 3	0.021 2
	44 ← 43	222 583.998 2	-0.007 7		44 ← 43	222 583.998 2	-0.007 7
	45 ← 44	227 634.951 0	-0.027 7		45 ← 44	227 634.951 0	-0.027 7
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^1)^{2e}$				$(\nu_4^1 + 3\nu_5^1)^{2f}$			
	11 ← 10	55 411.252 8	-0.020 7 *		11 ← 10	55 411.252 8	-0.019 4 *
	12 ← 11	60 448.196 5	0.006 5		12 ← 11	60 448.196 5	0.008 6
	13 ← 12	65 484.960 7	-0.022 7		13 ← 12	65 484.960 7	-0.019 9
	14 ← 13	70 521.638 4	-0.004 9		14 ← 13	70 521.638 4	-0.001 8
	15 ← 14	75 558.161 9	0.002 3		15 ← 14	75 558.161 9	0.005 4
	16 ← 15	80 594.533 9	0.011 9		16 ← 15	80 594.533 9	0.014 4
	17 ← 16	85 630.724 9	0.004 6		17 ← 16	85 630.724 9	0.005 8
	18 ← 17	90 666.747 1	0.003 0		18 ← 17	90 666.747 1	0.001 8
	19 ← 18	95 702.590 1	0.006 9		19 ← 18	95 702.590 1	0.001 9
	20 ← 19	100 738.219 7	-0.007 7		20 ← 19	100 738.219 7	-0.018 2
	21 ← 20	105 773.669 8	0.003 3 *		21 ← 20	105 773.669 8	-0.014 5 *
	22 ← 21	110 808.892 4	0.002 3 *		22 ← 21	110 808.892 4	-0.025 4 *
	23 ← 22	115 843.906 6	0.018 6 *		23 ← 22	115 843.906 6	-0.021 8 *
	32 ← 31	161 146.984 8	-0.037 7		32 ← 31	161 147.424 3	0.017 5
	33 ← 32	166 179.225 5	0.025 5		33 ← 32	166 179.679 9	0.017 7
	34 ← 33	171 211.044 2	0.005 1		34 ← 33	171 211.565 0	-0.025 6
	42 ← 41	211 453.608 6	1.266 1 *		42 ← 41	211 454.350 6	0.175 5 *
	43 ← 42	216 482.389 6	1.713 8 *		43 ← 42	216 483.158 9	0.396 9 *
	44 ← 43	221 510.855 8	2.287 3 *		44 ← 43	221 511.681 4	0.746 6 *
	45 ← 44	226 539.217 4	3.207 2 *		45 ← 44	226 539.991 5	1.306 2 *
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{2e}$				$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{2f}$			
	11 ← 10	55 849.900 8	0.090 2 *		11 ← 10	55 849.900 8	0.013 4 *

$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{4e}$	12 \leftarrow 11	60 926.660 4	0.070 4 *
	13 \leftarrow 12	66 003.308 5	0.063 3 *
	14 \leftarrow 13	71 079.851 8	0.086 1 *
	15 \leftarrow 14	76 156.235 4	0.094 1 *
	16 \leftarrow 15	81 232.496 8	0.135 4 *
	17 \leftarrow 16	86 308.562 9	0.147 2 *
	18 \leftarrow 17	91 384.449 3	0.155 5 *
	19 \leftarrow 18	96 460.055 3	0.070 0 *
	20 \leftarrow 19	101 535.490 9	0.011 1
	21 \leftarrow 20	106 610.758 8	-0.007 9
	22 \leftarrow 21	111 685.829 9	-0.005 9
	23 \leftarrow 22	116 760.676 6	0.000 0
	32 \leftarrow 31	162 422.222 9	-0.015 6
	33 \leftarrow 32	167 494.245 8	0.027 0
	34 \leftarrow 33	172 565.864 4	0.009 3
	35 \leftarrow 34	177 637.144 3	0.007 5
	42 \leftarrow 41	213 125.274 4	-0.012 3
	43 \leftarrow 42	218 193.346 1	-0.002 3
	44 \leftarrow 43	223 260.972 0	0.012 6
	45 \leftarrow 44	228 328.106 5	-0.002 4
$(\nu_4^1 + 3\nu_5^3)^{4f}$	11 \leftarrow 10	55 899.155 4	0.001 5
	12 \leftarrow 11	60 980.421 0	0.013 6
	13 \leftarrow 12	66 061.525 4	-0.008 4
	14 \leftarrow 13	71 142.521 2	-0.001 2
	15 \leftarrow 14	76 223.359 7	-0.002 9
	16 \leftarrow 15	81 304.063 9	0.019 9
	17 \leftarrow 16	86 384.494 6	-0.061 4 *
	18 \leftarrow 17	91 464.886 4	-0.001 5
	19 \leftarrow 18	96 545.040 3	0.010 9
	20 \leftarrow 19	101 624.960 1	-0.009 7
	21 \leftarrow 20	106 704.688 8	-0.009 8
	22 \leftarrow 21	111 784.196 1	-0.009 1
	23 \leftarrow 22	116 863.477 4	-0.001 9
	32 \leftarrow 31	162 564.745 8	-0.004 5
	33 \leftarrow 32	167 641.090 5	-0.032 3
	34 \leftarrow 33	172 717.184 4	0.036 5
	35 \leftarrow 34	177 792.826 8	0.011 6
	42 \leftarrow 41	213 311.608 2	0.007 4
	43 \leftarrow 42	218 384.032 1	-0.002 5
	44 \leftarrow 43	223 456.018 0	-0.000 1
	45 \leftarrow 44	228 527.537 2	-0.003 9
	12 \leftarrow 11	60 926.660 4	-0.025 3 *
	13 \leftarrow 12	66 003.308 5	-0.054 3 *
	14 \leftarrow 13	71 079.851 8	-0.056 9 *
	15 \leftarrow 14	76 156.235 4	-0.077 8 *
	16 \leftarrow 15	81 232.496 8	-0.069 3 *
	17 \leftarrow 16	86 308.562 9	-0.094 5 *
	18 \leftarrow 17	91 384.449 3	-0.127 5 *
	19 \leftarrow 18	96 460.280 9	-0.033 4 *
	20 \leftarrow 19	101 535.837 5	-0.022 1
	21 \leftarrow 20	106 611.205 0	0.002 4
	22 \leftarrow 21	111 686.342 1	0.009 0
	23 \leftarrow 22	116 761.250 2	0.009 3
	32 \leftarrow 31	162 423.687 0	-0.016 2
	33 \leftarrow 32	167 495.851 6	0.030 4
	34 \leftarrow 33	172 567.609 6	0.006 0
	35 \leftarrow 34	177 639.040 5	0.000 5
	42 \leftarrow 41	213 128.520 2	-0.017 4
	43 \leftarrow 42	218 196.766 3	-0.066 2 *
	44 \leftarrow 43	223 264.699 7	0.012 1
	45 \leftarrow 44	228 332.092 4	-0.000 0

Anhang E

EXPERIMENTELLE DATEN ZU KAPITEL 8

Als Grundlage für die in Kapitel 8 beschriebenen *semirigid bender* -Analysen der beiden quasilinearen Knickschwingungen, der BrCN-Knickschwingung von Bromfulminat BrCNO und der ClCN-Knickschwingung von Chlorfulminat ClCNO dienten die Übergangsfrequenzen niedriger a -Typ-Rotationsübergänge bis $J = 9 \leftarrow 8$, wie sie aus den Reihenentwicklungskonstanten in Tabelle 6.3 und 6.4 oder in Tabelle 7.4 und 7.6 berechnet wurden. Sämtliche berechneten Übergangsfrequenzen sind in Tabelle E.3 und E.4 zusammengefaßt. Gleichzeitig sind dort auch die Abweichungen dieser Übergangsfrequenzen ν_{calc} von den Übergangsfrequenzen ν_{srb} eines halbstarren Knickschwingers mit den angepaßten Parametern aus Tabelle 8.8 aufgeführt.

Sämtliche experimentellen Daten aus der ebenfalls in Kapitel 8 dargestellten Aufzeichnung des Submillimeterwellen-Spektrums von BrCNO mit dem Terahertz-Spektrometer in Köln sind auf der beigelegten *Compact Disc* wieder unter BrCNO.i01 im Verzeichnis BrCNO.c02 abgespeichert. Das Unterverzeichnis xy_org enthält im ASCII-Format die ursprünglich aufgezeichneten Spektren in chronologischer Reihenfolge, das Unterverzeichnis xy_mod die später durch *Postzerofilling* und Glätten bearbeiteten Spektren wieder geordnet nach der Startfrequenz. Sämtliche Linienlisten finden sich im Unterverzeichnis pl. Die bei der erfolglosen Suche nach der Fundamentalbande der quasilinearen BrCN-Knickschwingung ν_5 eher zufällig identifizierten hohen a -Typ-Rotationsübergänge von BrCNO wurden an die entsprechenden Eingabedateien für linc96 im Verzeichnis Frequency angehängt; die neuen Eingabedateien tragen die Endung .elin und die zugehörigen Ausgabedateien die Endung .elot. Nachdem die erhaltenen Reihenentwicklungskonstanten bereits in Tabelle 8.2 aufgeführt wurden, sind in den folgenden Tabellen E.1 und E.2 alle experimentellen Übergangsfrequenzen ν_{exp} und ihre Abweichungen $\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$ von den dergestalt berechneten Übergangsfrequenzen ν_{calc} zusammengestellt.

Tabelle E.1 Zugeordnete a -Typ-Rotationsübergänge von $^{79}\text{BrCNO}$ im Frequenzbereich zwischen 563 und 672 GHz.

$J' \leftarrow J''$	$\frac{\nu_{\text{exp}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$	$J' \leftarrow J''$	$\frac{\nu_{\text{exp}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$
Grund					
164 \leftarrow 163	565 236.616	-0.045			
165 \leftarrow 164	568 622.582	-0.027			
166 \leftarrow 165	572 007.532	-0.079			
167 \leftarrow 166	575 391.622	-0.043			
168 \leftarrow 167	578 774.725	-0.045			
169 \leftarrow 168	582 156.921	-0.005			
170 \leftarrow 169	585 538.094	-0.038			
171 \leftarrow 170	588 918.376	-0.011			
172 \leftarrow 171	592 297.670	-0.021			
173 \leftarrow 172	595 676.063	0.021			
174 \leftarrow 173	599 053.437	-0.005			
175 \leftarrow 174	602 429.917	0.029			
176 \leftarrow 175	605 805.379	-0.002			
177 \leftarrow 176	609 179.949	0.027			
178 \leftarrow 177	612 553.537	0.028			
179 \leftarrow 178	615 926.284	0.142			
180 \leftarrow 179	619 297.857	0.035			
181 \leftarrow 180	622 668.624	0.075			
182 \leftarrow 181	626 038.323	-0.001			
183 \leftarrow 182	629 407.210	0.065			
184 \leftarrow 183	632 775.071	0.056			
185 \leftarrow 184	636 141.981	0.048			
186 \leftarrow 185	639 507.888	-0.011			
187 \leftarrow 186	642 872.919	0.003			
188 \leftarrow 187	646 236.897	-0.086			
189 \leftarrow 188	649 600.101	0.000			
190 \leftarrow 189	652 962.213	-0.058			
191 \leftarrow 190	656 323.407	-0.087			
$(\nu_5^1)^{1e}$			$(\nu_5^1)^{1f}$		
163 \leftarrow 162	564 201.176	-0.024	163 \leftarrow 162	565 439.088	-0.009
164 \leftarrow 163	567 612.980	0.012	164 \leftarrow 163	568 852.751	-0.048
165 \leftarrow 164	571 023.934	0.020	165 \leftarrow 164	572 265.563	-0.043
166 \leftarrow 165			166 \leftarrow 165	575 677.506	-0.010
167 \leftarrow 166	577 843.360	0.025	167 \leftarrow 166		
168 \leftarrow 167	581 251.814	0.010	168 \leftarrow 167	582 498.643	0.005
169 \leftarrow 168	584 659.468	0.025	169 \leftarrow 168	585 907.851	0.005
170 \leftarrow 169	588 066.288	0.040	170 \leftarrow 169	589 316.191	0.042
171 \leftarrow 170	591 472.018	-0.201	171 \leftarrow 170	592 723.565	0.020
172 \leftarrow 171	594 877.356	0.005	172 \leftarrow 171	596 130.020	-0.013
173 \leftarrow 172	598 281.669	0.025	173 \leftarrow 172	599 535.597	-0.013
174 \leftarrow 173	601 685.116	0.022	174 \leftarrow 173	602 940.317	0.041
175 \leftarrow 174	605 087.695	-0.006	175 \leftarrow 174	606 344.011	-0.016
176 \leftarrow 175	608 489.447	-0.013	176 \leftarrow 175	609 746.799	-0.064
177 \leftarrow 176	611 890.498	0.126	177 \leftarrow 176	613 148.788	0.005
179 \leftarrow 178	618 689.780	0.140	179 \leftarrow 178	619 949.790	-0.074
180 \leftarrow 179	622 087.866	-0.127	180 \leftarrow 179	623 349.079	0.056
181 \leftarrow 180			181 \leftarrow 180	626 747.310	0.051
182 \leftarrow 181	628 882.109	-0.018	182 \leftarrow 181	630 144.582	0.011
183 \leftarrow 182	632 277.929	0.025	183 \leftarrow 182	633 540.992	0.034
184 \leftarrow 183	635 672.821	0.003	184 \leftarrow 183	636 936.591	0.174
185 \leftarrow 184	639 066.676	-0.192	185 \leftarrow 184	640 330.907	-0.042
186 \leftarrow 185	642 460.096	0.044	186 \leftarrow 185		

187 ← 186			187 ← 186	647 117.288	0.066
188 ← 187	649 243.862	0.048	188 ← 187	650 508.925	-0.037
189 ← 188	652 634.403	0.014	189 ← 188	653 899.751	-0.019
190 ← 189			190 ← 189	657 289.606	-0.038
191 ← 190	659 412.922	0.004	191 ← 190	660 678.497	-0.086

Tabelle E.2 Zugeordnete a -Typ-Rotationsübergänge von $^{81}\text{BrCNO}$ im Frequenzbereich zwischen 563 und 672 GHz.

	$J' \leftarrow J''$	$\frac{\nu_{\text{exp}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$		$J' \leftarrow J''$	$\frac{\nu_{\text{exp}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$
Grund	165 ← 164	564 416.540	-0.103	$(\nu_5^1)^{1e}$	164 ← 163	563 412.173	0.003
	166 ← 165	567 776.848	-0.058		165 ← 164	566 798.179	0.052
	167 ← 166	571 136.191	-0.041		166 ← 165	570 183.324	0.054
	169 ← 168	577 852.054	-0.013		167 ← 166	573 567.594	-0.003
	170 ← 169	581 208.570	-0.006		168 ← 167	576 951.146	0.040
	171 ← 170	584 564.142	-0.001		169 ← 168	580 333.801	0.007
	172 ← 171	587 918.771	0.001		170 ← 169	583 715.666	0.008
	173 ← 172	591 272.478	0.024		171 ← 170	587 096.697	-0.000
	174 ← 173	594 625.210	0.014		172 ← 171	590 476.935	0.026
	175 ← 174	597 976.989	-0.006		173 ← 172	593 856.268	-0.022
	176 ← 175	601 327.863	0.011		174 ← 173	597 234.732	-0.107
	177 ← 176	604 677.786	0.021		175 ← 174	600 612.541	-0.012
	178 ← 177	608 026.783	0.048		176 ← 175	603 989.443	0.012
	179 ← 178	611 374.824	0.063		177 ← 176	607 365.472	0.002
	180 ← 179	614 721.878	0.035		178 ← 177	610 740.711	0.042
	182 ← 181	621 413.197	0.018		179 ← 178	614 114.882	-0.142
	184 ← 183	628 100.755	0.012		180 ← 179	617 488.607	0.072
	185 ← 184	631 443.137	0.025		181 ← 180	620 861.057	-0.142
	186 ← 185	634 784.552	0.013		182 ← 181	624 233.024	0.010
	187 ← 186	638 125.170	0.144		183 ← 182	627 603.987	0.008
$(\nu_5^1)^{1f}$	188 ← 187	641 464.610	0.038	$(\nu_5^1)^{1f}$	164 ← 163	564 637.646	0.002
	189 ← 188	644 803.089	-0.090		165 ← 164	568 025.476	0.002
	190 ← 189	648 140.802	-0.046		166 ← 165	571 412.364	-0.054
	191 ← 190	651 477.452	-0.127		167 ← 166	574 798.481	0.007
					168 ← 167	578 183.643	0.004
					169 ← 168	581 567.885	-0.027
					170 ← 169	584 951.321	0.029
					171 ← 170		
					172 ← 171	591 715.373	0.013
					173 ← 172	595 096.067	0.021
					174 ← 173	598 475.862	0.032
					175 ← 174	601 854.757	0.046
					176 ← 175	605 232.687	-0.000
					177 ← 176	608 609.748	-0.009
					178 ← 177	611 985.820	-0.099
					179 ← 178		
					180 ← 179		
					181 ← 180	622 109.006	0.063
					182 ← 181	625 481.429	-0.030
					183 ← 182	628 853.087	0.028

184 ← 183	630 974.135	0.044	184 ← 183	632 223.779	0.036
185 ← 184			185 ← 184	635 593.529	0.019
186 ← 185	637 711.797	0.048	186 ← 185	638 962.331	-0.027
187 ← 186	641 079.327	0.034	187 ← 186	642 330.249	-0.037
188 ← 187	644 445.953	-0.024	188 ← 187		
189 ← 188	647 811.822	0.023	189 ← 188	649 063.407	0.030
190 ← 189	651 176.748	-0.010	190 ← 189	652 428.506	-0.032
191 ← 190			191 ← 190	655 792.769	-0.007

Tabelle E.3 Extrapolierte Übergangsfrequenzen von $^{79}\text{BrCNO}$.

$J'_{k_a k'_c} \leftarrow J''_{k_a k''_c}$	$\frac{\nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{srb}}}{\text{MHz}}$	$J'_{k_a k'_c} \leftarrow J''_{k_a k''_c}$	$\frac{\nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{srb}}}{\text{MHz}}$
$v_5^b = 0$					
1 ₀₁ ← 0 ₀₀	3 479.859	-0.407			
2 ₀₂ ← 1 ₀₁	6 959.710	-0.816			
3 ₀₃ ← 2 ₀₂	10 439.544	-1.230			
4 ₀₄ ← 3 ₀₃	13 919.354	-1.651			
5 ₀₅ ← 4 ₀₄	17 399.131	-2.082			
6 ₀₆ ← 5 ₀₅	20 878.868	-2.525			
7 ₀₇ ← 6 ₀₆	24 358.556	-2.983			
8 ₀₈ ← 7 ₀₇	27 838.186	-3.458			
9 ₀₉ ← 8 ₀₈	31 317.752	-3.952			
2 ₁₂ ← 1 ₁₁	6 975.663	0.300	2 ₁₁ ← 1 ₁₀	6 997.740	-0.336
3 ₁₃ ← 2 ₁₂	10 463.478	0.443	3 ₁₂ ← 2 ₁₁	10 496.592	-0.510
4 ₁₄ ← 3 ₁₃	13 951.274	0.580	4 ₁₃ ← 3 ₁₂	13 995.422	-0.691
5 ₁₅ ← 4 ₁₄	17 439.044	0.706	5 ₁₄ ← 4 ₁₃	17 494.222	-0.882
6 ₁₆ ← 5 ₁₅	20 926.782	0.820	6 ₁₅ ← 5 ₁₄	20 992.985	-1.085
7 ₁₇ ← 6 ₁₆	24 414.482	0.920	7 ₁₆ ← 6 ₁₅	24 491.705	-1.302
8 ₁₈ ← 7 ₁₇	27 902.136	1.002	8 ₁₇ ← 7 ₁₆	27 990.372	-1.537
9 ₁₉ ← 8 ₁₈	31 389.739	1.065	9 ₁₈ ← 8 ₁₇	31 488.981	-1.791
3 ₂₂ ← 2 ₂₁	10 525.578	0.499	3 ₂₁ ← 2 ₂₀	10 525.553	0.473
4 ₂₃ ← 3 ₂₂	14 034.074	0.653	4 ₂₂ ← 3 ₂₁	14 034.041	0.620
5 ₂₄ ← 4 ₂₃	17 542.543	0.798	5 ₂₃ ← 4 ₂₂	17 542.504	0.756
6 ₂₅ ← 5 ₂₄	21 050.981	0.930	6 ₂₄ ← 5 ₂₃	21 050.936	0.880
7 ₂₆ ← 6 ₂₅	24 559.380	1.047	7 ₂₅ ← 6 ₂₄	24 559.329	0.990
8 ₂₇ ← 7 ₂₆	28 067.734	1.146	8 ₂₆ ← 7 ₂₅	28 067.679	1.082
9 ₂₈ ← 8 ₂₇	31 576.036	1.226	9 ₂₇ ← 8 ₂₆	31 575.979	1.154
4 ₃₂ ← 3 ₃₁	14 094.048	0.745	4 ₃₁ ← 3 ₃₀	14 094.048	0.745
5 ₃₃ ← 4 ₃₂	17 617.513	0.912	5 ₃₂ ← 4 ₃₁	17 617.513	0.912
6 ₃₄ ← 5 ₃₃	21 140.948	1.067	6 ₃₃ ← 5 ₃₂	21 140.948	1.067
7 ₃₅ ← 6 ₃₄	24 664.345	1.206	7 ₃₄ ← 6 ₃₃	24 664.345	1.206
8 ₃₆ ← 7 ₃₅	28 187.699	1.328	8 ₃₅ ← 7 ₃₄	28 187.699	1.328
9 ₃₇ ← 8 ₃₆	31 711.003	1.430	9 ₃₆ ← 8 ₃₅	31 711.003	1.430
5 ₄₂ ← 4 ₄₁	17 690.299	0.576	5 ₄₁ ← 4 ₄₀	17 690.299	0.576
6 ₄₃ ← 5 ₄₂	21 228.291	0.663	6 ₄₂ ← 5 ₄₁	21 228.291	0.663
7 ₄₄ ← 6 ₄₃	24 766.246	0.735	7 ₄₃ ← 6 ₄₂	24 766.246	0.735
8 ₄₅ ← 7 ₄₄	28 304.159	0.789	8 ₄₄ ← 7 ₄₃	28 304.159	0.789
9 ₄₆ ← 8 ₄₅	31 842.023	0.822	9 ₄₅ ← 8 ₄₄	31 842.023	0.822
6 ₅₂ ← 5 ₅₁	21 312.959	-0.114	6 ₅₁ ← 5 ₅₀	21 312.959	-0.114
7 ₅₃ ← 6 ₅₂	24 865.026	-0.172	7 ₅₂ ← 6 ₅₁	24 865.026	-0.172
8 ₅₄ ← 7 ₅₃	28 417.050	-0.249	8 ₅₃ ← 7 ₅₂	28 417.050	-0.249
9 ₅₅ ← 8 ₅₄	31 969.026	-0.346	9 ₅₄ ← 8 ₅₃	31 969.026	-0.346
7 ₆₂ ← 6 ₆₁	24 960.998	-1.368	7 ₆₁ ← 6 ₆₀	24 960.998	-1.368
8 ₆₃ ← 7 ₆₂	28 526.732	-1.616	8 ₆₂ ← 7 ₆₁	28 526.732	-1.616
9 ₆₄ ← 8 ₆₃	32 092.417	-1.886	9 ₆₃ ← 8 ₆₂	32 092.417	-1.886
8 ₇₂ ← 7 ₇₁	28 633.621	-3.183	8 ₇₁ ← 7 ₇₀	28 633.621	-3.183

$v_5^b = 1$	$9_{73} \leftarrow 8_{72}$	32 212.666	-3.650	$9_{72} \leftarrow 8_{71}$	32 212.666	-3.650
	$9_{82} \leftarrow 8_{81}$	32 330.191	-5.531	$9_{81} \leftarrow 8_{80}$	32 330.191	-5.531
$v_5^b = 1$	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	3 472.980	-0.399			
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	6 945.955	-0.800			
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	10 418.921	-1.206			
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	13 891.872	-1.620			
	$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	17 364.805	-2.044			
	$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	20 837.714	-2.480			
	$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	24 310.596	-2.931			
	$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	27 783.444	-3.399			
	$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	31 256.255	-3.886			
	$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	6 989.520	0.264	$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	7 013.929	0.037
	$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	10 484.268	0.390	$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	10 520.879	0.049
	$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	13 979.001	0.508	$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	14 027.813	0.053
	$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	17 473.714	0.616	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	17 534.724	0.047
	$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	20 968.403	0.712	$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	21 041.608	0.028
	$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	24 463.062	0.792	$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	24 548.458	-0.006
	$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	27 957.686	0.854	$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	28 055.270	-0.058
	$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	31 452.271	0.896	$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	31 562.037	-0.131
	$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	10 563.073	0.717	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	10 563.076	0.718
	$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	14 084.069	0.944	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	14 084.075	0.945
	$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	17 605.041	1.160	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	17 605.053	1.162
	$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	21 125.983	1.364	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	21 126.004	1.365
	$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	24 646.889	1.551	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	24 646.923	1.553
	$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	28 167.752	1.720	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	28 167.803	1.723
	$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	31 688.568	1.869	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	31 688.640	1.872
	$4_{32} \leftarrow 3_{31}$	14 153.330	1.023	$4_{31} \leftarrow 3_{30}$	14 153.333	1.026
	$5_{33} \leftarrow 4_{32}$	17 691.619	1.259	$5_{32} \leftarrow 4_{31}$	17 691.623	1.263
	$6_{34} \leftarrow 5_{33}$	21 229.878	1.481	$6_{33} \leftarrow 5_{32}$	21 229.883	1.486
	$7_{35} \leftarrow 6_{34}$	24 768.104	1.688	$7_{34} \leftarrow 6_{33}$	24 768.109	1.693
	$8_{36} \leftarrow 7_{35}$	28 306.288	1.875	$8_{35} \leftarrow 7_{34}$	28 306.294	1.881
	$9_{37} \leftarrow 8_{36}$	31 844.426	2.042	$9_{36} \leftarrow 8_{35}$	31 844.433	2.048
	$5_{42} \leftarrow 4_{41}$	17 770.587	0.917	$5_{41} \leftarrow 4_{40}$	17 770.587	0.917
	$6_{43} \leftarrow 5_{42}$	21 324.640	1.071	$6_{42} \leftarrow 5_{41}$	21 324.640	1.071
	$7_{44} \leftarrow 6_{43}$	24 878.657	1.208	$7_{43} \leftarrow 6_{42}$	24 878.657	1.208
	$8_{45} \leftarrow 7_{44}$	28 432.633	1.326	$8_{44} \leftarrow 7_{43}$	28 432.633	1.326
	$9_{46} \leftarrow 8_{45}$	31 986.562	1.423	$9_{45} \leftarrow 8_{44}$	31 986.562	1.423
	$6_{52} \leftarrow 5_{51}$	21 413.586	0.343	$6_{51} \leftarrow 5_{50}$	21 413.586	0.343
	$7_{53} \leftarrow 6_{52}$	24 982.426	0.358	$7_{52} \leftarrow 6_{51}$	24 982.426	0.358
	$8_{54} \leftarrow 7_{53}$	28 551.224	0.354	$8_{53} \leftarrow 7_{52}$	28 551.224	0.354
	$9_{55} \leftarrow 8_{54}$	32 119.974	0.328	$9_{54} \leftarrow 8_{53}$	32 119.974	0.328
	$7_{62} \leftarrow 6_{61}$	25 081.400	-0.702	$7_{61} \leftarrow 6_{60}$	25 081.400	-0.702
	$8_{63} \leftarrow 7_{62}$	28 664.335	-0.859	$8_{62} \leftarrow 7_{61}$	28 664.335	-0.859
	$9_{64} \leftarrow 8_{63}$	32 247.222	-1.039	$9_{63} \leftarrow 8_{62}$	32 247.222	-1.039
$v_5^b = 2$	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	3 502.663	-0.212			
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	7 005.324	-0.426			
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	10 507.979	-0.646			
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	14 010.625	-0.873			
	$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	17 513.259	-1.110			
	$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	21 015.879	-1.360			
	$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	24 518.482	-1.625			
	$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	28 021.065	-1.908			
	$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	31 523.624	-2.212			
	$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	7 030.626	-0.057	$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	7 060.424	0.002
	$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	10 545.929	-0.092	$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	10 590.624	-0.004
	$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	14 061.219	-0.135	$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	14 120.811	-0.018

$v_5^b = 3$	$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	17 576.494	-0.189	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	17 650.980	-0.043
	$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	21 091.748	-0.256	$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	21 181.126	-0.081
	$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	24 606.978	-0.338	$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	24 711.245	-0.135
	$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	28 122.180	-0.439	$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	28 241.332	-0.208
	$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	31 637.349	-0.561	$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	31 771.383	-0.302
	$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	10 622.897	0.341	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	10 622.902	0.338
	$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	14 163.832	0.441	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	14 163.847	0.438
	$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	17 704.739	0.530	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	17 704.773	0.527
	$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	21 245.612	0.605	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	21 245.676	0.602
	$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	24 786.445	0.663	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	24 786.549	0.661
	$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	28 327.230	0.702	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	28 327.390	0.701
	$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	31 867.961	0.717	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	31 868.192	0.720
	$4_{32} \leftarrow 3_{31}$	14 230.253	0.616	$4_{31} \leftarrow 3_{30}$	14 230.249	0.611
	$5_{33} \leftarrow 4_{32}$	17 787.773	0.748	$5_{32} \leftarrow 4_{31}$	17 787.768	0.743
	$6_{34} \leftarrow 5_{33}$	21 345.264	0.867	$6_{33} \leftarrow 5_{32}$	21 345.258	0.860
	$7_{35} \leftarrow 6_{34}$	24 902.721	0.968	$7_{34} \leftarrow 6_{33}$	24 902.713	0.960
	$8_{36} \leftarrow 7_{35}$	28 460.137	1.049	$8_{35} \leftarrow 7_{34}$	28 460.128	1.041
	$9_{37} \leftarrow 8_{36}$	32 017.506	1.108	$9_{36} \leftarrow 8_{35}$	32 017.497	1.099
	$5_{42} \leftarrow 4_{41}$	17 865.063	0.616	$5_{41} \leftarrow 4_{40}$	17 865.063	0.616
	$6_{43} \leftarrow 5_{42}$	21 438.011	0.707	$6_{42} \leftarrow 5_{41}$	21 438.011	0.707
	$7_{44} \leftarrow 6_{43}$	25 010.923	0.781	$7_{43} \leftarrow 6_{42}$	25 010.923	0.781
	$8_{45} \leftarrow 7_{44}$	28 583.794	0.834	$8_{44} \leftarrow 7_{43}$	28 583.794	0.834
	$9_{46} \leftarrow 8_{45}$	32 156.617	0.864	$9_{45} \leftarrow 8_{44}$	32 156.617	0.864
$v_5^b = 3$	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	3 532.712	-0.163			
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	7 065.422	-0.329			
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	10 598.127	-0.500			
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	14 130.826	-0.679			
	$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	17 663.516	-0.868			
	$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	21 196.194	-1.071			
	$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	24 728.860	-1.289			
	$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	28 261.510	-1.525			
	$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	31 794.142	-1.782			
	$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	10 690.054	-0.478	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	10 690.066	-0.483
	$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	14 253.363	-0.653	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	14 253.401	-0.657
	$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	17 816.635	-0.842	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	17 816.718	-0.844
	$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	21 379.862	-1.047	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	21 380.013	-1.046
	$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	24 943.035	-1.272	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	24 943.281	-1.265
	$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	28 506.144	-1.521	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	28 506.518	-1.505
	$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	32 069.180	-1.797	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	32 069.720	-1.769

Tabelle E.4 Extrapolierte Übergangsfrequenzen von $^{81}\text{BrCNO}$.

$J'_{k_a k'_c} \leftarrow J''_{k_a k''_c}$	$\frac{\nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{srb}}}{\text{MHz}}$	$J'_{k_a k'_c} \leftarrow J''_{k_a k''_c}$	$\frac{\nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{srb}}}{\text{MHz}}$
$v_5^{\text{b}} = 0$					
$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	3 453.922	-0.415			
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	6 907.837	-0.833			
$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	10 361.735	-1.255			
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	13 815.609	-1.685			
$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	17 269.451	-2.124			
$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	20 723.253	-2.576			
$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	24 177.007	-3.041			
$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	27 630.704	-3.524			
$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	31 084.337	-4.026			
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	6 923.739	0.298	$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	6 945.507	-0.335
$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	10 385.593	0.441	$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	10 418.242	-0.508

$v_5^b = 1$	$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	13 847.428	0.576	$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	13 890.956	-0.689
	$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	17 309.237	0.702	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	17 363.640	-0.879
	$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	20 771.015	0.816	$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	20 836.288	-1.081
	$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	24 232.754	0.915	$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	24 308.893	-1.297
	$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	27 694.449	0.998	$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	27 781.447	-1.530
	$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	31 156.094	1.061	$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	31 253.943	-1.783
	$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	10 447.119	0.511	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	10 447.095	0.486
	$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	13 929.463	0.669	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	13 929.431	0.637
	$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	17 411.781	0.818	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	17 411.742	0.778
	$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	20 894.067	0.955	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	20 894.023	0.906
	$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	24 376.315	1.076	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	24 376.266	1.021
	$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	27 858.518	1.181	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	27 858.465	1.118
	$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	31 340.671	1.266	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	31 340.615	1.196
	$4_{32} \leftarrow 3_{31}$	13 988.995	0.778	$4_{31} \leftarrow 3_{30}$	13 988.995	0.778
	$5_{33} \leftarrow 4_{32}$	17 486.198	0.954	$5_{32} \leftarrow 4_{31}$	17 486.198	0.954
	$6_{34} \leftarrow 5_{33}$	20 983.371	1.117	$6_{33} \leftarrow 5_{32}$	20 983.371	1.117
	$7_{35} \leftarrow 6_{34}$	24 480.506	1.266	$7_{34} \leftarrow 6_{33}$	24 480.506	1.266
	$8_{36} \leftarrow 7_{35}$	27 977.599	1.397	$8_{35} \leftarrow 7_{34}$	27 977.599	1.397
	$9_{37} \leftarrow 8_{36}$	31 474.643	1.509	$9_{36} \leftarrow 8_{35}$	31 474.643	1.509
	$5_{42} \leftarrow 4_{41}$	17 558.445	0.635	$5_{41} \leftarrow 4_{40}$	17 558.445	0.635
	$6_{43} \leftarrow 5_{42}$	21 070.068	0.734	$6_{42} \leftarrow 5_{41}$	21 070.068	0.734
	$7_{44} \leftarrow 6_{43}$	24 581.655	0.818	$7_{43} \leftarrow 6_{42}$	24 581.655	0.818
	$8_{45} \leftarrow 7_{44}$	28 093.199	0.885	$8_{44} \leftarrow 7_{43}$	28 093.199	0.885
	$9_{46} \leftarrow 8_{45}$	31 604.695	0.932	$9_{45} \leftarrow 8_{44}$	31 604.695	0.932
	$6_{52} \leftarrow 5_{51}$	21 154.116	-0.018	$6_{51} \leftarrow 5_{50}$	21 154.116	-0.018
	$7_{53} \leftarrow 6_{52}$	24 679.710	-0.060	$7_{52} \leftarrow 6_{51}$	24 679.710	-0.060
	$8_{54} \leftarrow 7_{53}$	28 205.263	-0.120	$8_{53} \leftarrow 7_{52}$	28 205.263	-0.120
	$9_{55} \leftarrow 8_{54}$	31 730.767	-0.200	$9_{54} \leftarrow 8_{53}$	31 730.767	-0.200
	$7_{62} \leftarrow 6_{61}$	24 774.977	-1.231	$7_{61} \leftarrow 6_{60}$	24 774.977	-1.231
	$8_{63} \leftarrow 7_{62}$	28 314.139	-1.459	$8_{62} \leftarrow 7_{61}$	28 314.139	-1.459
	$9_{64} \leftarrow 8_{63}$	31 853.252	-1.708	$9_{63} \leftarrow 8_{62}$	31 853.252	-1.708
	$8_{72} \leftarrow 7_{71}$	28 420.241	-2.999	$8_{71} \leftarrow 7_{70}$	28 420.241	-2.999
	$9_{73} \leftarrow 8_{72}$	31 972.615	-3.442	$9_{72} \leftarrow 8_{71}$	31 972.615	-3.442
	$9_{82} \leftarrow 8_{81}$	32 089.275	-5.293	$9_{81} \leftarrow 8_{80}$	32 089.275	-5.293
	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	3 447.101	-0.376			
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	6 894.197	-0.754			
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	10 341.284	-1.137			
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	13 788.356	-1.528			
	$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	17 235.411	-1.928			
	$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	20 682.442	-2.340			
	$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	24 129.445	-2.767			
	$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	27 576.416	-3.211			
	$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	31 023.350	-3.675			
	$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	6 937.519	0.298	$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	6 961.584	0.069
	$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	10 406.266	0.441	$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	10 442.362	0.098
	$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	13 874.999	0.577	$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	13 923.124	0.118
	$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	17 343.712	0.702	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	17 403.864	0.129
	$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	20 812.401	0.815	$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	20 884.576	0.127
	$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	24 281.060	0.912	$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	24 365.256	0.109
	$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	27 749.686	0.992	$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	27 845.897	0.074
	$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	31 218.272	1.052	$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	31 326.494	0.019
	$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	10 484.359	0.760	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	10 484.358	0.757
	$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	13 979.118	1.001	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	13 979.120	0.997
	$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	17 473.853	1.232	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	17 473.859	1.228
	$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	20 968.558	1.450	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	20 968.572	1.445
	$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	24 463.228	1.652	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	24 463.253	1.647

$v_5^b = 2$	$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	27 957.856	1.837	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	27 957.896	1.831
	$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	31 452.437	2.001	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	31 452.497	1.994
	$4_{32} \leftarrow 3_{31}$	14 047.854	1.074	$4_{31} \leftarrow 3_{30}$	14 047.858	1.078
	$5_{33} \leftarrow 4_{32}$	17 559.775	1.323	$5_{32} \leftarrow 4_{31}$	17 559.780	1.328
	$6_{34} \leftarrow 5_{33}$	21 071.667	1.558	$6_{33} \leftarrow 5_{32}$	21 071.673	1.564
	$7_{35} \leftarrow 6_{34}$	24 583.525	1.778	$7_{34} \leftarrow 6_{33}$	24 583.532	1.785
	$8_{36} \leftarrow 7_{35}$	28 095.343	1.980	$8_{35} \leftarrow 7_{34}$	28 095.350	1.987
	$9_{37} \leftarrow 8_{36}$	31 607.115	2.160	$9_{36} \leftarrow 8_{35}$	31 607.123	2.168
	$5_{42} \leftarrow 4_{41}$	17 638.148	0.980	$5_{41} \leftarrow 4_{40}$	17 638.148	0.980
	$6_{43} \leftarrow 5_{42}$	21 165.714	1.147	$6_{42} \leftarrow 5_{41}$	21 165.714	1.147
	$7_{44} \leftarrow 6_{43}$	24 693.244	1.297	$7_{43} \leftarrow 6_{42}$	24 693.244	1.297
	$8_{45} \leftarrow 7_{44}$	28 220.735	1.429	$8_{44} \leftarrow 7_{43}$	28 220.735	1.429
	$9_{46} \leftarrow 8_{45}$	31 748.178	1.539	$9_{45} \leftarrow 8_{44}$	31 748.178	1.539
	$6_{52} \leftarrow 5_{51}$	21 253.993	0.426	$6_{51} \leftarrow 5_{50}$	21 253.993	0.426
	$7_{53} \leftarrow 6_{52}$	24 796.236	0.455	$7_{52} \leftarrow 6_{51}$	24 796.236	0.455
	$8_{54} \leftarrow 7_{53}$	28 338.437	0.466	$8_{53} \leftarrow 7_{52}$	28 338.437	0.466
	$9_{55} \leftarrow 8_{54}$	31 880.592	0.454	$9_{54} \leftarrow 8_{53}$	31 880.592	0.454
	$7_{62} \leftarrow 6_{61}$	24 894.466	-0.600	$7_{61} \leftarrow 6_{60}$	24 894.466	-0.600
	$8_{63} \leftarrow 7_{62}$	28 450.698	-0.741	$8_{62} \leftarrow 7_{61}$	28 450.698	-0.741
	$9_{64} \leftarrow 8_{63}$	32 006.882	-0.905	$9_{63} \leftarrow 8_{62}$	32 006.882	-0.905
	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	3 476.551	-0.182			
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	6 953.099	-0.366			
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	10 429.642	-0.555			
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	13 906.176	-0.752			
	$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	17 382.699	-0.959			
	$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	20 859.207	-1.178			
	$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	24 335.698	-1.413			
	$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	27 812.169	-1.665			
	$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	31 288.618	-1.937			
	$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	6 978.324	-0.013	$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	7 007.700	0.041
	$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	10 467.476	-0.026	$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	10 511.539	0.055
	$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	13 956.615	-0.047	$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	14 015.365	0.060
	$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	17 445.739	-0.079	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	17 519.172	0.056
	$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	20 934.843	-0.123	$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	21 022.958	0.038
	$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	24 423.923	-0.183	$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	24 526.716	0.004
	$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	27 912.975	-0.261	$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	28 030.443	-0.048
	$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	31 401.996	-0.360	$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	31 534.135	-0.121
	$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	10 543.723	0.388	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	10 543.727	0.384
	$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	14 058.267	0.504	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	14 058.281	0.500
	$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	17 572.783	0.609	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	17 572.816	0.604
	$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	21 087.267	0.700	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	21 087.328	0.696
	$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	24 601.710	0.774	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	24 601.811	0.771
	$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	28 116.107	0.829	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	28 116.262	0.828
	$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	31 630.451	0.862	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	31 630.675	0.863
	$4_{32} \leftarrow 3_{31}$	14 124.186	0.662	$4_{31} \leftarrow 3_{30}$	14 124.182	0.658
	$5_{33} \leftarrow 4_{32}$	17 655.190	0.806	$5_{32} \leftarrow 4_{31}$	17 655.184	0.801
	$6_{34} \leftarrow 5_{33}$	21 186.165	0.937	$6_{33} \leftarrow 5_{32}$	21 186.159	0.930
	$7_{35} \leftarrow 6_{34}$	24 717.106	1.050	$7_{34} \leftarrow 6_{33}$	24 717.099	1.043
	$8_{36} \leftarrow 7_{35}$	28 248.007	1.145	$8_{35} \leftarrow 7_{34}$	28 247.999	1.136
	$9_{37} \leftarrow 8_{36}$	31 778.863	1.216	$9_{36} \leftarrow 8_{35}$	31 778.854	1.207
	$5_{42} \leftarrow 4_{41}$	17 731.893	0.661	$5_{41} \leftarrow 4_{40}$	17 731.893	0.661
	$6_{43} \leftarrow 5_{42}$	21 278.207	0.761	$6_{42} \leftarrow 5_{41}$	21 278.207	0.761
	$7_{44} \leftarrow 6_{43}$	24 824.487	0.845	$7_{43} \leftarrow 6_{42}$	24 824.487	0.845
	$8_{45} \leftarrow 7_{44}$	28 370.726	0.908	$8_{44} \leftarrow 7_{43}$	28 370.726	0.908
	$9_{46} \leftarrow 8_{45}$	31 916.918	0.949	$9_{45} \leftarrow 8_{44}$	31 916.918	0.949
$v_5^b = 3$	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	3 506.374	-0.142			

$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	7 012.746	-0.287			
$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	10 519.114	-0.438			
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	14 025.475	-0.595			
$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	17 531.827	-0.763			
$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	21 038.168	-0.944			
$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	24 544.496	-1.141			
$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	28 050.808	-1.355			
$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	31 557.103	-1.590			
$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	10 610.275	-0.522	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	10 610.288	-0.525
$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	14 146.992	-0.711	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	14 147.031	-0.714
$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	17 683.673	-0.914	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	17 683.755	-0.915
$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	21 220.309	-1.133	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	21 220.458	-1.130
$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	24 756.892	-1.372	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	24 757.134	-1.363
$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	28 293.412	-1.635	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	28 293.779	-1.617
$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	31 829.861	-1.925	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	31 830.389	-1.895

Tabelle E.5 Extrapolierte Übergangsfrequenzen von $^{35}\text{ClCNO}$.

$J'_{k_a k'_c} \leftarrow J''_{k_a k''_c}$	ν_{calc} MHz	$\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{srb}}$ MHz	$J'_{k_a k'_c} \leftarrow J''_{k_a k''_c}$	ν_{calc} MHz	$\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{srb}}$ MHz
$v_5^b = 0$					
$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	5 145.561	-0.626			
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	10 291.108	-1.257			
$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	15 436.625	-1.897			
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	20 582.098	-2.551			
$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	25 727.513	-3.224			
$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	30 872.855	-3.920			
$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	36 018.109	-4.644			
$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	41 163.260	-5.400			
$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	46 308.295	-6.194			
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	10 305.175	0.853	$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	10 347.087	-0.795
$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	15 457.734	1.268	$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	15 520.597	-1.204
$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	20 610.259	1.669	$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	20 694.067	-1.627
$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	25 762.739	2.051	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	25 867.483	-2.069
$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	30 915.162	2.409	$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	31 040.833	-2.534
$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	36 067.517	2.740	$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	36 214.102	-3.026
$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	41 219.794	3.037	$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	41 387.277	-3.551
$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	46 371.979	3.297	$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	46 560.346	-4.113
$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	15 550.567	0.827	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	15 550.574	0.832
$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	20 734.035	1.081	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	20 734.047	1.087
$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	25 917.458	1.316	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	25 917.475	1.323
$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	31 100.823	1.527	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	31 100.847	1.535
$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	36 284.119	1.711	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	36 284.153	1.718
$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	41 467.335	1.861	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	41 467.381	1.868
$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	46 650.458	1.974	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	46 650.519	1.979
$4_{32} \leftarrow 3_{31}$	20 815.789	1.144	$4_{31} \leftarrow 3_{30}$	20 815.789	1.144
$5_{33} \leftarrow 4_{32}$	26 019.654	1.394	$5_{32} \leftarrow 4_{31}$	26 019.654	1.394
$6_{34} \leftarrow 5_{33}$	31 223.462	1.620	$6_{33} \leftarrow 5_{32}$	31 223.462	1.620
$7_{35} \leftarrow 6_{34}$	36 427.205	1.817	$7_{34} \leftarrow 6_{33}$	36 427.205	1.817
$8_{36} \leftarrow 7_{35}$	41 630.869	1.981	$8_{35} \leftarrow 7_{34}$	41 630.869	1.981
$9_{37} \leftarrow 8_{36}$	46 834.445	2.106	$9_{36} \leftarrow 8_{35}$	46 834.445	2.106
$5_{42} \leftarrow 4_{41}$	26 119.211	0.642	$5_{41} \leftarrow 4_{40}$	26 119.211	0.642
$6_{43} \leftarrow 5_{42}$	31 342.932	0.717	$6_{42} \leftarrow 5_{41}$	31 342.932	0.717
$7_{44} \leftarrow 6_{43}$	36 566.588	0.762	$7_{43} \leftarrow 6_{42}$	36 566.588	0.762
$8_{45} \leftarrow 7_{44}$	41 790.166	0.774	$8_{44} \leftarrow 7_{43}$	41 790.166	0.774
$9_{46} \leftarrow 8_{45}$	47 013.657	0.746	$9_{45} \leftarrow 8_{44}$	47 013.657	0.746
$6_{52} \leftarrow 5_{51}$	31 458.917	-0.839	$6_{51} \leftarrow 5_{50}$	31 458.917	-0.839

$v_5^b = 1$	$7_{53} \leftarrow 6_{52}$	36 701.903	-1.053	$7_{52} \leftarrow 6_{51}$	36 701.903	-1.053
	$8_{54} \leftarrow 7_{53}$	41 944.813	-1.303	$8_{53} \leftarrow 7_{52}$	41 944.813	-1.303
	$9_{55} \leftarrow 8_{54}$	47 187.635	-1.592	$9_{54} \leftarrow 8_{53}$	47 187.635	-1.592
	$7_{62} \leftarrow 6_{61}$	36 833.452	-3.357	$7_{61} \leftarrow 6_{60}$	36 833.452	-3.357
	$8_{63} \leftarrow 7_{62}$	42 095.154	-3.938	$8_{62} \leftarrow 7_{61}$	42 095.154	-3.938
	$9_{64} \leftarrow 8_{63}$	47 356.767	-4.559	$9_{63} \leftarrow 8_{62}$	47 356.767	-4.559
	$8_{72} \leftarrow 7_{71}$	42 241.688	-6.900	$8_{71} \leftarrow 7_{70}$	42 241.688	-6.900
	$9_{73} \leftarrow 8_{72}$	47 521.616	-7.895	$9_{72} \leftarrow 8_{71}$	47 521.616	-7.895
	$9_{82} \leftarrow 8_{81}$	47 682.726	-11.402	$9_{81} \leftarrow 8_{80}$	47 682.726	-11.402
	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	5 130.823	-1.197			
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	10 261.637	-2.400			
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	15 392.434	-3.611			
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	20 523.204	-4.837			
	$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	25 653.938	-6.082			
	$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	30 784.629	-7.351			
	$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	35 915.266	-8.649			
	$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	41 045.841	-9.979			
	$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	46 176.346	-11.348			
	$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	10 318.053	0.160	$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	10 363.624	-0.524
	$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	15 477.058	0.228	$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	15 545.410	-0.798
	$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	20 636.036	0.281	$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	20 727.166	-1.087
$v_5^b = 2$	$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	25 794.979	0.314	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	25 908.880	-1.396
	$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	30 953.879	0.323	$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	31 090.544	-1.730
	$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	36 112.725	0.303	$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	36 272.147	-2.093
	$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	41 271.510	0.248	$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	41 453.678	-2.491
	$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	46 430.224	0.154	$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	46 635.128	-2.929
	$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	15 596.350	1.116	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	15 596.356	1.116
	$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	20 795.081	1.465	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	20 795.095	1.465
	$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	25 993.767	1.793	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	25 993.796	1.794
	$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	31 192.397	2.096	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	31 192.449	2.097
	$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	36 390.959	2.369	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	36 391.042	2.371
	$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	41 589.443	2.607	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	41 589.568	2.609
	$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	46 787.837	2.804	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	46 788.016	2.808
	$4_{32} \leftarrow 3_{31}$	20 891.864	2.078	$4_{31} \leftarrow 3_{30}$	20 891.864	2.078
	$5_{33} \leftarrow 4_{32}$	26 114.751	2.559	$5_{32} \leftarrow 4_{31}$	26 114.751	2.559
	$6_{34} \leftarrow 5_{33}$	31 337.585	3.014	$6_{33} \leftarrow 5_{32}$	31 337.585	3.014
	$7_{35} \leftarrow 6_{34}$	36 560.356	3.439	$7_{34} \leftarrow 6_{33}$	36 560.356	3.439
	$8_{36} \leftarrow 7_{35}$	41 783.053	3.827	$8_{35} \leftarrow 7_{34}$	41 783.053	3.827
	$9_{37} \leftarrow 8_{36}$	47 005.666	4.175	$9_{36} \leftarrow 8_{35}$	47 005.666	4.175
	$5_{42} \leftarrow 4_{41}$	26 224.508	2.305	$5_{41} \leftarrow 4_{40}$	26 224.508	2.305
	$6_{43} \leftarrow 5_{42}$	31 469.292	2.708	$6_{42} \leftarrow 5_{41}$	31 469.292	2.708
	$7_{44} \leftarrow 6_{43}$	36 714.012	3.080	$7_{43} \leftarrow 6_{42}$	36 714.012	3.080
	$8_{45} \leftarrow 7_{44}$	41 958.657	3.415	$8_{44} \leftarrow 7_{43}$	41 958.657	3.415
	$9_{46} \leftarrow 8_{45}$	47 203.216	3.709	$9_{45} \leftarrow 8_{44}$	47 203.216	3.709
	$6_{52} \leftarrow 5_{51}$	31 592.316	1.529	$6_{51} \leftarrow 5_{50}$	31 592.316	1.529
	$7_{53} \leftarrow 6_{52}$	36 857.538	1.702	$7_{52} \leftarrow 6_{51}$	36 857.538	1.702
	$8_{54} \leftarrow 7_{53}$	42 122.683	1.839	$8_{53} \leftarrow 7_{52}$	42 122.683	1.839
	$9_{55} \leftarrow 8_{54}$	47 387.742	1.933	$9_{54} \leftarrow 8_{53}$	47 387.742	1.933
	$7_{62} \leftarrow 6_{61}$	36 993.807	-0.419	$7_{61} \leftarrow 6_{60}$	36 993.807	-0.419
	$8_{63} \leftarrow 7_{62}$	42 278.416	-0.588	$8_{62} \leftarrow 7_{61}$	42 278.416	-0.588
	$9_{64} \leftarrow 8_{63}$	47 562.936	-0.801	$9_{63} \leftarrow 8_{62}$	47 562.936	-0.801
	$8_{72} \leftarrow 7_{71}$	42 427.775	-3.664	$8_{71} \leftarrow 7_{70}$	42 427.775	-3.664
	$9_{73} \leftarrow 8_{72}$	47 730.960	-4.265	$9_{72} \leftarrow 8_{71}$	47 730.960	-4.265
	$9_{82} \leftarrow 8_{81}$	47 893.201	-8.313	$9_{81} \leftarrow 8_{80}$	47 893.201	-8.313
	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	5 170.883	-0.430			
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	10 341.761	-0.865			

$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	15 512.630	-1.309			
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	20 683.485	-1.769			
$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	25 854.321	-2.247			
$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	31 025.133	-2.751			
$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	36 195.917	-3.283			
$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	41 366.669	-3.850			
$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	46 537.383	-4.455			
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	10 371.843	0.006	$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	10 427.191	0.083
$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	15 557.747	-0.003	$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	15 640.766	0.112
$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	20 743.630	-0.028	$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	20 854.317	0.126
$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	25 929.485	-0.073	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	26 067.836	0.118
$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	31 115.305	-0.143	$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	31 281.315	0.085
$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	36 301.084	-0.244	$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	36 494.746	0.022
$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	41 486.813	-0.379	$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	41 708.120	-0.078
$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	46 672.487	-0.555	$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	46 921.431	-0.219
$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	15 676.140	0.820	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	15 676.161	0.821
$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	20 901.456	1.068	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	20 901.508	1.070
$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	26 126.718	1.293	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	26 126.823	1.298
$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	31 351.913	1.491	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	31 352.095	1.500
$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	36 577.025	1.655	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	36 577.317	1.670
$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	41 802.042	1.780	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	41 802.481	1.803
$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	47 026.950	1.861	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	47 027.578	1.894
$4_{32} \leftarrow 3_{31}$	20 992.395	-0.372	$4_{31} \leftarrow 3_{30}$	20 992.392	-0.376
$5_{33} \leftarrow 4_{32}$	26 240.420	-0.500	$5_{32} \leftarrow 4_{31}$	26 240.415	-0.505
$6_{34} \leftarrow 5_{33}$	31 488.395	-0.651	$6_{33} \leftarrow 5_{32}$	31 488.389	-0.657
$7_{35} \leftarrow 6_{34}$	36 736.311	-0.831	$7_{34} \leftarrow 6_{33}$	36 736.304	-0.838
$8_{36} \leftarrow 7_{35}$	41 984.157	-1.043	$8_{35} \leftarrow 7_{34}$	41 984.149	-1.051
$9_{37} \leftarrow 8_{36}$	47 231.924	-1.293	$9_{36} \leftarrow 8_{35}$	47 231.915	-1.302
$5_{42} \leftarrow 4_{41}$	26 351.234	2.764	$5_{41} \leftarrow 4_{40}$	26 351.234	2.764
$6_{43} \leftarrow 5_{42}$	31 621.361	3.255	$6_{42} \leftarrow 5_{41}$	31 621.361	3.255
$7_{44} \leftarrow 6_{43}$	36 891.423	3.712	$7_{43} \leftarrow 6_{42}$	36 891.423	3.712
$8_{45} \leftarrow 7_{44}$	42 161.409	4.130	$8_{44} \leftarrow 7_{43}$	42 161.409	4.130
$9_{46} \leftarrow 8_{45}$	47 431.307	4.502	$9_{45} \leftarrow 8_{44}$	47 431.307	4.502
$6_{52} \leftarrow 5_{51}$	31 742.448	2.152	$6_{51} \leftarrow 5_{50}$	31 742.448	2.152
$7_{53} \leftarrow 6_{52}$	37 032.687	2.422	$7_{52} \leftarrow 6_{51}$	37 032.687	2.422
$8_{54} \leftarrow 7_{53}$	42 322.848	2.651	$8_{53} \leftarrow 7_{52}$	42 322.848	2.651
$9_{55} \leftarrow 8_{54}$	47 612.919	2.833	$9_{54} \leftarrow 8_{53}$	47 612.919	2.833
$7_{62} \leftarrow 6_{61}$	37 168.052	1.360	$7_{61} \leftarrow 6_{60}$	37 168.052	1.360
$8_{63} \leftarrow 7_{62}$	42 477.545	1.434	$8_{62} \leftarrow 7_{61}$	42 477.545	1.434
$9_{64} \leftarrow 8_{63}$	47 786.946	1.459	$9_{63} \leftarrow 8_{62}$	47 786.946	1.459
$8_{72} \leftarrow 7_{71}$	42 624.433	-2.003	$8_{71} \leftarrow 7_{70}$	42 624.433	-2.003
$9_{73} \leftarrow 8_{72}$	47 952.191	-2.410	$9_{72} \leftarrow 8_{71}$	47 952.191	-2.410
$9_{82} \leftarrow 8_{81}$	48 111.324	-7.203	$9_{81} \leftarrow 8_{80}$	48 111.324	-7.203
$v_5^b = 3$					
$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	5 213.097	-0.139			
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	10 426.190	-0.284			
$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	15 639.279	-0.439			
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	20 852.361	-0.609			
$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	26 065.432	-0.799			
$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	31 278.491	-1.015			
$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	36 491.535	-1.261			
$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	41 704.561	-1.543			
$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	46 917.568	-1.866			
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	10 434.977	-0.574	$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	10 501.667	0.153
$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	15 652.451	-0.874	$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	15 752.482	0.215
$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	20 869.907	-1.190	$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	21 003.276	0.261
$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	26 087.340	-1.528	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	26 254.041	0.284
$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	31 304.742	-1.891	$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	31 504.770	0.279

$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	36 522.109	-2.286	$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	36 755.456	0.241
$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	41 739.434	-2.718	$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	42 006.091	0.163
$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	46 956.712	-3.192	$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	47 256.669	0.041
$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	15 766.056	-1.629	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	15 766.095	-1.633
$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	21 021.326	-2.196	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	21 021.434	-2.196
$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	26 276.525	-2.783	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	26 276.748	-2.776
$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	31 531.636	-3.395	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	31 532.034	-3.375
$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	36 786.641	-4.038	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	36 787.285	-3.999
$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	42 041.521	-4.716	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	42 042.495	-4.652
$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	47 296.260	-5.436	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	47 297.658	-5.337
$4_{32} \leftarrow 3_{31}$	21 109.498	1.919	$4_{31} \leftarrow 3_{30}$	21 109.488	1.910
$5_{33} \leftarrow 4_{32}$	26 386.784	2.354	$5_{32} \leftarrow 4_{31}$	26 386.772	2.342
$6_{34} \leftarrow 5_{33}$	31 664.011	2.758	$6_{33} \leftarrow 5_{32}$	31 663.996	2.743
$7_{35} \leftarrow 6_{34}$	36 941.166	3.126	$7_{34} \leftarrow 6_{33}$	36 941.150	3.109
$8_{36} \leftarrow 7_{35}$	42 218.239	3.451	$8_{35} \leftarrow 7_{34}$	42 218.221	3.432
$9_{37} \leftarrow 8_{36}$	47 495.217	3.728	$9_{36} \leftarrow 8_{35}$	47 495.198	3.707
$5_{42} \leftarrow 4_{41}$	26 483.469	-1.894	$5_{41} \leftarrow 4_{40}$	26 483.469	-1.894
$6_{43} \leftarrow 5_{42}$	31 780.024	-2.351	$6_{42} \leftarrow 5_{41}$	31 780.024	-2.351
$7_{44} \leftarrow 6_{43}$	37 076.504	-2.851	$7_{43} \leftarrow 6_{42}$	37 076.504	-2.851
$8_{45} \leftarrow 7_{44}$	42 372.895	-3.401	$8_{44} \leftarrow 7_{43}$	42 372.895	-3.401
$9_{46} \leftarrow 8_{45}$	47 669.185	-4.009	$9_{45} \leftarrow 8_{44}$	47 669.185	-4.009

Tabelle E.6 Extrapolierte Übergangsfrequenzen von $^{37}\text{ClCNO}$.

	$J'_{k_a k'_c} \leftarrow J''_{k_a k''_c}$	$\frac{\nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{srb}}}{\text{MHz}}$		$J'_{k_a k'_c} \leftarrow J''_{k_a k''_c}$	$\frac{\nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{srb}}}{\text{MHz}}$
$v_5^{\text{b}} = 0$							
	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	5 022.890	-0.613				
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	10 045.766	-1.231				
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	15 068.614	-1.857				
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	20 091.420	-2.497				
	$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	25 114.170	-3.155				
	$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	30 136.850	-3.835				
	$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	35 159.446	-4.541				
	$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	40 181.944	-5.279				
	$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	45 204.330	-6.052				
	$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	10 059.863	0.931		$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	10 099.980	-0.683
	$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	15 089.767	1.386		$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	15 149.937	-1.035
	$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	20 119.638	1.827		$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	20 199.857	-1.401
	$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	25 149.467	2.250		$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	25 249.725	-1.784
	$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	30 179.240	2.650		$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	30 299.529	-2.190
	$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	35 208.949	3.024		$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	35 349.256	-2.622
	$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	40 238.582	3.366		$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	40 398.894	-3.085
	$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	45 268.128	3.672		$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	45 448.429	-3.584
	$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	15 179.817	1.042		$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	15 179.826	1.050
	$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	20 239.704	1.368		$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	20 239.718	1.378
	$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	25 299.547	1.677		$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	25 299.567	1.688
	$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	30 359.336	1.963		$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	30 359.363	1.975
	$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	35 419.058	2.222		$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	35 419.095	2.235
	$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	40 478.703	2.449		$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	40 478.752	2.462
	$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	45 538.261	2.641		$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	45 538.324	2.652
	$4_{32} \leftarrow 3_{31}$	20 319.580	1.516		$4_{31} \leftarrow 3_{30}$	20 319.580	1.516
	$5_{33} \leftarrow 4_{32}$	25 399.396	1.860		$5_{32} \leftarrow 4_{31}$	25 399.396	1.860
	$6_{34} \leftarrow 5_{33}$	30 479.158	2.182		$6_{33} \leftarrow 5_{32}$	30 479.158	2.182
	$7_{35} \leftarrow 6_{34}$	35 558.857	2.476		$7_{34} \leftarrow 6_{33}$	35 558.857	2.476
	$8_{36} \leftarrow 7_{35}$	40 638.481	2.738		$8_{35} \leftarrow 7_{34}$	40 638.481	2.738
	$9_{37} \leftarrow 8_{36}$	45 718.020	2.963		$9_{36} \leftarrow 8_{35}$	45 718.020	2.963

$v_5^b = 1$	$5_{42} \leftarrow 4_{41}$	25 496.686	1.211	$5_{41} \leftarrow 4_{40}$	25 496.686	1.211
	$6_{43} \leftarrow 5_{42}$	30 595.907	1.402	$6_{42} \leftarrow 5_{41}$	30 595.907	1.402
	$7_{44} \leftarrow 6_{43}$	35 695.066	1.565	$7_{43} \leftarrow 6_{42}$	35 695.066	1.565
	$8_{45} \leftarrow 7_{44}$	40 794.151	1.696	$8_{44} \leftarrow 7_{43}$	40 794.151	1.696
	$9_{46} \leftarrow 8_{45}$	45 893.151	1.789	$9_{45} \leftarrow 8_{44}$	45 893.151	1.789
	$6_{52} \leftarrow 5_{51}$	30 709.262	-0.031	$6_{51} \leftarrow 5_{50}$	30 709.262	-0.031
	$7_{53} \leftarrow 6_{52}$	35 827.314	-0.107	$7_{52} \leftarrow 6_{51}$	35 827.314	-0.107
	$8_{54} \leftarrow 7_{53}$	40 945.292	-0.217	$8_{53} \leftarrow 7_{52}$	40 945.292	-0.217
	$9_{55} \leftarrow 8_{54}$	46 063.186	-0.365	$9_{54} \leftarrow 8_{53}$	46 063.186	-0.365
	$7_{62} \leftarrow 6_{61}$	35 955.893	-2.266	$7_{61} \leftarrow 6_{60}$	35 955.893	-2.266
	$8_{63} \leftarrow 7_{62}$	41 092.238	-2.686	$8_{62} \leftarrow 7_{61}$	41 092.238	-2.686
	$9_{64} \leftarrow 8_{63}$	46 228.499	-3.145	$9_{63} \leftarrow 8_{62}$	46 228.499	-3.145
	$8_{72} \leftarrow 7_{71}$	41 235.469	-5.487	$8_{71} \leftarrow 7_{70}$	41 235.469	-5.487
	$9_{73} \leftarrow 8_{72}$	46 389.631	-6.299	$9_{72} \leftarrow 8_{71}$	46 389.631	-6.299
	$9_{82} \leftarrow 8_{81}$	46 547.109	-9.635	$9_{81} \leftarrow 8_{80}$	46 547.109	-9.635
	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	5 008.450	-1.037			
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	10 016.892	-2.079			
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	15 025.317	-3.131			
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	20 033.717	-4.195			
	$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	25 042.082	-5.278			
	$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	30 050.405	-6.384			
	$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	35 058.678	-7.516			
	$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	40 066.890	-8.681			
	$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	45 075.035	-9.882			
	$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	10 072.484	0.416	$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	10 116.094	-0.258
	$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	15 108.705	0.613	$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	15 174.117	-0.399
	$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	20 144.901	0.795	$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	20 232.110	-0.554
	$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	25 181.063	0.959	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	25 290.065	-0.728
	$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	30 217.183	1.099	$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	30 347.970	-0.926
	$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	35 253.252	1.211	$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	35 405.817	-1.152
	$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	40 289.262	1.290	$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	40 463.596	-1.411
	$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	45 325.204	1.332	$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	45 521.296	-1.708
	$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	15 224.577	1.475	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	15 224.584	1.476
	$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	20 299.386	1.944	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	20 299.401	1.946
	$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	25 374.152	2.394	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	25 374.181	2.397
	$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	30 448.864	2.819	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	30 448.915	2.823
	$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	35 523.513	3.216	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	35 523.592	3.221
	$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	40 598.086	3.579	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	40 598.204	3.585
	$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	45 672.574	3.903	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	45 672.742	3.911
	$4_{32} \leftarrow 3_{31}$	20 393.950	2.551	$4_{31} \leftarrow 3_{30}$	20 393.950	2.551
	$5_{33} \leftarrow 4_{32}$	25 492.362	3.152	$5_{32} \leftarrow 4_{31}$	25 492.362	3.152
	$6_{34} \leftarrow 5_{33}$	30 590.723	3.729	$6_{33} \leftarrow 5_{32}$	30 590.723	3.729
	$7_{35} \leftarrow 6_{34}$	35 689.024	4.276	$7_{34} \leftarrow 6_{33}$	35 689.024	4.276
	$8_{36} \leftarrow 7_{35}$	40 787.255	4.789	$8_{35} \leftarrow 7_{34}$	40 787.255	4.789
	$9_{37} \leftarrow 8_{36}$	45 885.404	5.262	$9_{36} \leftarrow 8_{35}$	45 885.404	5.262
	$5_{42} \leftarrow 4_{41}$	25 599.610	2.924	$5_{41} \leftarrow 4_{40}$	25 599.610	2.924
	$6_{43} \leftarrow 5_{42}$	30 719.420	3.454	$6_{42} \leftarrow 5_{41}$	30 719.420	3.454
	$7_{44} \leftarrow 6_{43}$	35 839.168	3.954	$7_{43} \leftarrow 6_{42}$	35 839.168	3.954
	$8_{45} \leftarrow 7_{44}$	40 958.846	4.419	$8_{44} \leftarrow 7_{43}$	40 958.846	4.419
	$9_{46} \leftarrow 8_{45}$	46 078.441	4.844	$9_{45} \leftarrow 8_{44}$	46 078.441	4.844
	$6_{52} \leftarrow 5_{51}$	30 839.666	2.357	$6_{51} \leftarrow 5_{50}$	30 839.666	2.357
	$7_{53} \leftarrow 6_{52}$	35 979.452	2.672	$7_{52} \leftarrow 6_{51}$	35 979.452	2.672
	$8_{54} \leftarrow 7_{53}$	41 119.167	2.951	$8_{53} \leftarrow 7_{52}$	41 119.167	2.951
	$9_{55} \leftarrow 8_{54}$	46 258.798	3.190	$9_{54} \leftarrow 8_{53}$	46 258.798	3.190
	$7_{62} \leftarrow 6_{61}$	36 112.656	0.670	$7_{61} \leftarrow 6_{60}$	36 112.656	0.670
	$8_{63} \leftarrow 7_{62}$	41 271.396	0.661	$8_{62} \leftarrow 7_{61}$	41 271.396	0.661
	$9_{64} \leftarrow 8_{63}$	46 430.051	0.610	$9_{63} \leftarrow 8_{62}$	46 430.051	0.610

$v_5^b = 2$	$8_{72} \leftarrow 7_{71}$	41 417.434	-2.233	$8_{71} \leftarrow 7_{70}$	41 417.434	-2.233
	$9_{73} \leftarrow 8_{72}$	46 594.340	-2.649	$9_{72} \leftarrow 8_{71}$	46 594.340	-2.649
	$9_{82} \leftarrow 8_{81}$	46 753.041	-6.419	$9_{81} \leftarrow 8_{80}$	46 753.041	-6.419
	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	5 047.511	-0.229			
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	10 095.016	-0.463			
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	15 142.513	-0.706			
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	20 189.997	-0.963			
	$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	25 237.462	-1.239			
	$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	30 284.904	-1.538			
	$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	35 332.319	-1.865			
	$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	40 379.702	-2.224			
	$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	45 427.048	-2.622			
	$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	10 125.079	0.336	$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	10 178.026	0.396
	$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	15 187.602	0.492	$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	15 267.019	0.581
	$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	20 250.105	0.633	$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	20 355.990	0.752
$v_5^b = 3$	$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	25 312.581	0.755	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	25 444.930	0.903
	$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	30 375.023	0.854	$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	30 533.831	1.029
	$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	35 437.425	0.923	$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	35 622.686	1.126
	$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	40 499.780	0.958	$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	40 711.487	1.188
	$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	45 562.082	0.955	$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	45 800.226	1.211
	$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	15 302.557	1.317	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	15 302.575	1.317
	$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	20 403.350	1.731	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	20 403.396	1.732
	$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	25 504.091	2.124	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	25 504.185	2.128
	$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	30 604.767	2.491	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	30 604.934	2.498
	$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	35 705.367	2.826	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	35 705.634	2.838
	$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	40 805.877	3.123	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	40 806.279	3.143
	$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	45 906.284	3.378	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	45 906.859	3.407
	$4_{32} \leftarrow 3_{31}$	20 490.927	-1.007	$4_{31} \leftarrow 3_{30}$	20 490.936	-0.998
	$5_{33} \leftarrow 4_{32}$	25 613.594	-1.286	$5_{32} \leftarrow 4_{31}$	25 613.604	-1.276
	$6_{34} \leftarrow 5_{33}$	30 736.218	-1.584	$6_{33} \leftarrow 5_{32}$	30 736.229	-1.573
	$7_{35} \leftarrow 6_{34}$	35 858.790	-1.903	$7_{34} \leftarrow 6_{33}$	35 858.802	-1.892
	$8_{36} \leftarrow 7_{35}$	40 981.302	-2.249	$8_{35} \leftarrow 7_{34}$	40 981.313	-2.238
	$9_{37} \leftarrow 8_{36}$	46 103.744	-2.624	$9_{36} \leftarrow 8_{35}$	46 103.754	-2.614
	$5_{42} \leftarrow 4_{41}$	25 723.468	3.465	$5_{41} \leftarrow 4_{40}$	25 723.468	3.465
	$6_{43} \leftarrow 5_{42}$	30 868.047	4.099	$6_{42} \leftarrow 5_{41}$	30 868.047	4.099
	$7_{44} \leftarrow 6_{43}$	36 012.564	4.700	$7_{43} \leftarrow 6_{42}$	36 012.564	4.700
	$8_{45} \leftarrow 7_{44}$	41 157.008	5.263	$8_{44} \leftarrow 7_{43}$	41 157.008	5.263
	$9_{46} \leftarrow 8_{45}$	46 301.369	5.783	$9_{45} \leftarrow 8_{44}$	46 301.369	5.783
	$6_{52} \leftarrow 5_{51}$	30 986.507	3.142	$6_{51} \leftarrow 5_{50}$	30 986.507	3.142
	$7_{53} \leftarrow 6_{52}$	36 150.764	3.581	$7_{52} \leftarrow 6_{51}$	36 150.764	3.581
	$8_{54} \leftarrow 7_{53}$	41 314.946	3.982	$8_{53} \leftarrow 7_{52}$	41 314.946	3.982
	$9_{55} \leftarrow 8_{54}$	46 479.044	4.338	$9_{54} \leftarrow 8_{53}$	46 479.044	4.338
	$7_{62} \leftarrow 6_{61}$	36 283.299	2.795	$7_{61} \leftarrow 6_{60}$	36 283.299	2.795
	$8_{63} \leftarrow 7_{62}$	41 466.408	3.077	$8_{62} \leftarrow 7_{61}$	41 466.408	3.077
	$9_{64} \leftarrow 8_{63}$	46 649.429	3.313	$9_{63} \leftarrow 8_{62}$	46 649.429	3.313
	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	5 088.836	0.088			
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	10 177.670	0.171			
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	15 266.498	0.244			
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	20 355.318	0.301			
	$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	25 444.127	0.339			
	$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	30 532.921	0.351			
	$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	35 621.700	0.333			
	$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	40 710.459	0.280			
	$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	45 799.196	0.186			
	$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	10 186.990	-0.109	$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	10 250.815	0.606
	$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	15 280.471	-0.176	$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	15 376.205	0.896

$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	20 373.934	-0.258	$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	20 501.575	1.171
$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	25 467.375	-0.360	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	25 626.917	1.424
$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	30 560.787	-0.487	$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	30 752.225	1.650
$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	35 654.164	-0.645	$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	35 877.492	1.846
$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	40 747.502	-0.837	$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	41 002.710	2.004
$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	45 840.793	-1.069	$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	46 127.874	2.120
$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	15 389.543	-1.913	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	15 389.577	-1.918
$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	20 519.316	-2.569	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	20 519.412	-2.573
$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	25 649.027	-3.243	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	25 649.228	-3.241
$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	30 778.658	-3.937	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	30 779.018	-3.925
$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	35 908.193	-4.656	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	35 908.778	-4.628
$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	41 037.618	-5.404	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	41 038.503	-5.355
$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	46 166.915	-6.185	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	46 168.187	-6.108

Anhang F

EXPERIMENTELLE DATEN ZU KAPITEL 9

Alle experimentellen Daten zu Kapitel 9, zu den spektroskopischen Untersuchungen am Cyano-fulminat NCCNO finden sich auf der beigegeführten *Compact Disc* unter NCCNO.i01. Wie bereits in Tabelle 4.3 aufgeführt, beinhaltet das Verzeichnis NCCNO.c01 im ASCII-Format sämtliche Spektren und Linienlisten zwischen 77 und 119 GHz, das Verzeichnis NCCNO.c02 alle Spektren und Linienlisten zwischen 210 und 230 GHz. Alle Spektren und Linienlisten zwischen 52 und 77 GHz sind im Verzeichnis NCCNO.c03 enthalten, und alle Spektren und Linienlisten zwischen 159 und 179 GHz im Verzeichnis NCCNO.c05. Die ursprünglichen Übersichtsspektren finden sich wieder geordnet nach der Startfrequenz jeweils in den Unterverzeichnissen rls, die geglätteten Übersichtsspektren in den Unterverzeichnissen xy. Entsprechend sind die unkalibrierten Linienlisten wieder in den Unterverzeichnissen pl enthalten. Das um 90 cm^{-1} aufgenommene Fourier-Transform-Infrarot-Spektrum des Bandensystems der tiefliegenden CCN-Knickschwingung ν_7 ist im OPUS-Format im Verzeichnis NCCNO.c04 abgelegt, wobei mit TNCFUES.1 das ursprüngliche Transmissionsspektrum und mit ZTNCFUES.1 das Transmissionsspektrum nach *Postzerofilling* bezeichnet ist. Die um eine leichte Schwebung des Untergrunds korrigierten Spektren tragen entsprechend die Bezeichnungen TNCFUEX.1 und ZTNCFUEX.1, und mit ZTNCFUEX.pli ist die letzten Endes resultierende Linienliste bezeichnet. Im Verzeichnis NCCNO.c06 befinden sich schließlich im IGOR-Format unter den Bezeichnungen NCCNO.pxp und NCCNO.pkl das später in Columbus aufgezeichnete Submillimeterwellen-Spektrum und die zugehörige Linienliste.

Das Verzeichnis Linc enthält sämtliche Eingabedateien für linc96 mit der Endung .lin und die entsprechenden Ausgabedateien mit der Endung .lot. In den Dateinamen bezeichnen die ersten drei Ziffern in der Terminologie eines linearen Moleküls die Vibrationsquantenzahlen v_4 , v_5 und v_6 , die letzte Ziffer die Vibrationsquantenzahl v_7 . Bei den substituierten Isotopomeren steht an der Stelle der Vibrationsquantenzahl v_4 ein Kleinbuchstabe, wobei a für $^{15}\text{NCCNO}$, b für N^{13}CCNO , d für NCC^{15}NO und e für NCCN^{18}O steht.

Sämtliche experimentellen Übergangsfrequenzen und -wellenzahlen ν_{exp} und $\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ sind in den nun folgenden Tabellen zusammengestellt, wobei immer auch deren Abweichungen von den berechneten Übergangsfrequenzen und -wellenzahlen ν_{calc} und $\tilde{\nu}_{\text{calc}}$ angegeben sind, wie sie sich aus den mit linc96 bestimmten effektiven Konstanten in Tabelle 9.5 bis 9.8 ergeben. Ein Asterix hinter einer Abweichung deutet wieder an, daß der betreffende Übergang bei der Anpassung der effektiven Konstanten nicht berücksichtigt wurde.

Die genannten Konstanten wurden auch verwendet, um Übergangsfrequenzen und -wellenzahlen bei niedrigeren Rotationsquantenzahlen zu berechnen, die dann ihrerseits als Grundlage für die *semirigid bender* -Analyse dienten. Diese Übergangsfrequenzen und -wellenzahlen sind in den

später anschließenden Tabellen zusammengefaßt. Ferner sind dort auch deren Abweichungen von den Übergangsfrequenzen und -wellenzahlen ν_{srb} und $\tilde{\nu}_{\text{srb}}$ eines halbstarren Knickschwingers mit den in Tabelle 9.10 aufgeführten, in Durchlauf II angepaßten Parametern angegeben.

Tabelle F.1 Zugeordnete Rotations-Vibrationsübergänge von NCCNO um 90 cm^{-1} .

$J' \leftarrow J''$	$\frac{\tilde{\nu}_{\text{exp}}}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\tilde{\nu}_{\text{exp}} - \tilde{\nu}_{\text{calc}}}{\text{cm}^{-1}}$	$J' \leftarrow J''$	$\frac{\tilde{\nu}_{\text{exp}}}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\tilde{\nu}_{\text{exp}} - \tilde{\nu}_{\text{calc}}}{\text{cm}^{-1}}$
$(\nu_7^1)^{1e} \leftarrow$ Grund, P -Zweig					
5 \leftarrow 6	79.532 363	−0.000 031			
6 \leftarrow 7	79.382 708	0.000 179			
7 \leftarrow 8	79.233 154	−0.000 228			
8 \leftarrow 9	79.084 921	−0.000 032			
9 \leftarrow 10	78.937 083	−0.000 160			
10 \leftarrow 11	78.790 118	−0.000 132			
11 \leftarrow 12	78.643 905	−0.000 071			
12 \leftarrow 13	78.498 397	−0.000 022			
13 \leftarrow 14	78.353 530	−0.000 051			
14 \leftarrow 15	78.209 471	0.000 011			
15 \leftarrow 16	78.066 206	0.000 149			
16 \leftarrow 17	77.923 376	0.000 004			
17 \leftarrow 18	77.781 417	0.000 013			
18 \leftarrow 19	77.640 147	−0.000 007			
19 \leftarrow 20	77.499 704	0.000 084			
20 \leftarrow 21	77.359 765	−0.000 039			
21 \leftarrow 22	77.220 680	−0.000 024			
22 \leftarrow 23	77.082 256	−0.000 065			
23 \leftarrow 24	76.944 689	0.000 036			
24 \leftarrow 25	76.807 696	−0.000 006			
25 \leftarrow 26	76.671 439	−0.000 028			
26 \leftarrow 27	76.535 969	0.000 022			
27 \leftarrow 28	76.401 176	0.000 034			
28 \leftarrow 29	76.266 986	−0.000 066			
29 \leftarrow 30	76.133 639	−0.000 038			
30 \leftarrow 31	76.001 028	0.000 013			
31 \leftarrow 32	75.869 002	−0.000 065			
32 \leftarrow 33	75.737 849	0.000 016			
33 \leftarrow 34	75.607 302	−0.000 010			
34 \leftarrow 35	75.477 518	0.000 015			
35 \leftarrow 36	75.348 429	0.000 023			
36 \leftarrow 37	75.219 977	−0.000 044			
37 \leftarrow 38	75.092 349	0.000 002			
38 \leftarrow 39	74.965 429	0.000 046			
39 \leftarrow 40	74.839 126	−0.000 004			
40 \leftarrow 41	74.713 550	−0.000 037			
41 \leftarrow 42	74.588 710	−0.000 043			
42 \leftarrow 43	74.464 686	0.000 059			
43 \leftarrow 44	74.341 126	−0.000 084			
44 \leftarrow 45	74.218 498	−0.000 002			
45 \leftarrow 46	74.096 601	0.000 104			
46 \leftarrow 47	73.975 166	−0.000 034			
47 \leftarrow 48	73.854 536	−0.000 073			
48 \leftarrow 49	73.734 713	−0.000 009			
49 \leftarrow 50	73.615 454	−0.000 087			
50 \leftarrow 51	73.497 091	0.000 028			
51 \leftarrow 52	73.379 235	−0.000 053			

53 \leftarrow 54	73.145 838	-0.000 006
54 \leftarrow 55	73.030 255	0.000 081
55 \leftarrow 56	72.915 308	0.000 104
56 \leftarrow 57	72.801 002	0.000 068
57 \leftarrow 58	72.687 435	0.000 073
58 \leftarrow 59	72.574 429	-0.000 059
59 \leftarrow 60	72.462 196	-0.000 114
60 \leftarrow 61	72.350 624	-0.000 206
61 \leftarrow 62	72.239 987	-0.000 057
62 \leftarrow 63	72.129 972	0.000 019
63 \leftarrow 64	72.020 510	-0.000 046
64 \leftarrow 65	71.911 853	0.000 001
65 \leftarrow 66	71.803 851	0.000 012
66 \leftarrow 67	71.696 450	-0.000 068
67 \leftarrow 68	71.589 767	-0.000 119
68 \leftarrow 69	71.484 004	0.000 060
69 \leftarrow 70	71.378 840	0.000 150
70 \leftarrow 71	71.274 034	-0.000 089
71 \leftarrow 72	71.170 134	-0.000 108
72 \leftarrow 73	71.067 232	0.000 185
73 \leftarrow 74	70.964 497	-0.000 039
74 \leftarrow 75	70.862 794	0.000 086
75 \leftarrow 76	70.761 341	-0.000 222
76 \leftarrow 77	70.661 099	0.000 001
77 \leftarrow 78	70.561 162	-0.000 152
78 \leftarrow 79	70.462 338	0.000 129
79 \leftarrow 80	70.363 701	-0.000 080
80 \leftarrow 81	70.265 894	-0.000 137
81 \leftarrow 82	70.168 902	-0.000 054
82 \leftarrow 83	70.072 653	0.000 097
83 \leftarrow 84	69.976 757	-0.000 072
84 \leftarrow 85	69.882 077	0.000 302
85 \leftarrow 86	69.787 418	0.000 027
86 \leftarrow 87	69.693 670	-0.000 008
87 \leftarrow 88	69.600 547	-0.000 086
88 \leftarrow 89	69.508 249	-0.000 007
89 \leftarrow 90	69.416 520	-0.000 026
90 \leftarrow 91	69.325 562	0.000 062
91 \leftarrow 92	69.234 799	-0.000 319 *
92 \leftarrow 93	69.145 398	-0.000 001
93 \leftarrow 94	69.056 262	-0.000 079
94 \leftarrow 95	68.967 899	-0.000 044
95 \leftarrow 96	68.880 287	0.000 084
96 \leftarrow 97	68.792 856	-0.000 266
97 \leftarrow 98	68.707 197	0.000 501 *
$(\nu_{\tau}^1)^{1f} \leftarrow$ Grund, Q -Zweig		
4 \leftarrow 4	80.456 699	-0.000 034
5 \leftarrow 5	80.461 791	0.000 024
6 \leftarrow 6	80.467 896	0.000 088
7 \leftarrow 7	80.474 802	-0.000 053
8 \leftarrow 8	80.482 905	-0.000 003
9 \leftarrow 9	80.491 932	-0.000 034
10 \leftarrow 10	80.502 109	0.000 078
11 \leftarrow 11	80.513 101	0.000 001
12 \leftarrow 12	80.525 222	0.000 048
13 \leftarrow 13	80.538 230	-0.000 022
14 \leftarrow 14	80.552 330	-0.000 004
15 \leftarrow 15	80.567 424	0.000 004
16 \leftarrow 16	80.583 616	0.000 107

17 \leftarrow 17	80.600 574	-0.000 026
18 \leftarrow 18	80.618 695	0.000 002
19 \leftarrow 19	80.637 835	0.000 048
20 \leftarrow 20	80.657 851	-0.000 031
21 \leftarrow 21	80.678 978	0.000 001
22 \leftarrow 22	80.701 106	0.000 035
23 \leftarrow 23	80.724 164	0.000 000
24 \leftarrow 24	80.748 249	-0.000 005
25 \leftarrow 25	80.773 341	-0.000 001
26 \leftarrow 26	80.799 423	-0.000 002
27 \leftarrow 27	80.826 465	-0.000 039
28 \leftarrow 28	80.854 569	-0.000 009
29 \leftarrow 29	80.883 639	-0.000 005
30 \leftarrow 30	80.913 633	-0.000 071
31 \leftarrow 31	80.944 749	-0.000 006
32 \leftarrow 32	80.976 747	-0.000 049
33 \leftarrow 33	81.009 928	0.000 101
34 \leftarrow 34	81.043 839	-0.000 007
35 \leftarrow 35	81.078 812	-0.000 041
36 \leftarrow 36	81.114 842	-0.000 004
38 \leftarrow 38	81.189 726	-0.000 059
39 \leftarrow 39	81.228 641	-0.000 088
40 \leftarrow 40	81.268 613	-0.000 042
41 \leftarrow 41	81.309 526	-0.000 034
42 \leftarrow 42	81.351 556	0.000 112
43 \leftarrow 43	81.394 503	0.000 197
44 \leftarrow 44	81.438 144	0.000 001
45 \leftarrow 45	81.482 981	0.000 026
46 \leftarrow 46	81.528 668	-0.000 072
47 \leftarrow 47	81.575 515	0.000 019
48 \leftarrow 48	81.623 201	-0.000 022
49 \leftarrow 49	81.671 628	-0.000 290
50 \leftarrow 50	81.721 590	0.000 010
51 \leftarrow 51	81.772 179	-0.000 029
52 \leftarrow 52	81.823 794	-0.000 005
53 \leftarrow 53	81.876 326	-0.000 027
54 \leftarrow 54	81.929 903	0.000 036
55 \leftarrow 55	81.984 355	0.000 015
56 \leftarrow 56	82.039 683	-0.000 087
57 \leftarrow 57	82.096 169	0.000 014
60 \leftarrow 60	82.270 982	-0.000 043
61 \leftarrow 61	82.331 247	0.000 034
62 \leftarrow 62	82.392 369	0.000 021
63 \leftarrow 63	82.454 390	-0.000 037
64 \leftarrow 64	82.517 360	-0.000 088
65 \leftarrow 65	82.581 512	0.000 103
66 \leftarrow 66	82.646 268	-0.000 041
67 \leftarrow 67	82.712 140	-0.000 006
68 \leftarrow 68	82.778 894	-0.000 022
69 \leftarrow 69	82.846 795	0.000 176
70 \leftarrow 70	82.915 257	0.000 005
71 \leftarrow 71	82.984 835	0.000 022
72 \leftarrow 72	83.055 458	0.000 158
73 \leftarrow 73	83.126 685	-0.000 026
74 \leftarrow 74	83.199 064	0.000 020
75 \leftarrow 75	83.272 500	0.000 204
76 \leftarrow 76	83.346 582	0.000 117
77 \leftarrow 77	83.421 593	0.000 044
78 \leftarrow 78	83.497 618	0.000 072

79 ← 79	83.574531	0.000078
80 ← 80	83.652343	0.000075
81 ← 81	83.730698	-0.000292
82 ← 82	83.810394	-0.000220
83 ← 83	83.891230	0.000090
84 ← 84	83.972681	0.000117
86 ← 86	84.138199	0.000099
88 ← 88	84.307211	0.000010
89 ← 89	84.393172	0.000090
90 ← 90	84.479760	-0.000088
92 ← 92	84.656209	0.000188
93 ← 93	84.745508	0.000084
95 ← 95	84.927111	0.000263
96 ← 96	85.018837	-0.000027
97 ← 97	85.111558	-0.000189
$(\nu_7^1)^{1e} \leftarrow$ Grund, <i>R</i> -Zweig		
2 ← 1	80.757333	0.000170
3 ← 2	80.913633	0.000144
4 ← 3	81.070579	0.000046
5 ← 4	81.228641	0.000348 *
6 ← 5	81.386547	-0.000223
7 ← 6	81.546155	0.000191
8 ← 7	81.705534	-0.000340 *
9 ← 8	81.866548	0.000047
10 ← 9	82.027816	-0.000027
11 ← 10	82.189760	-0.000141
12 ← 11	82.352543	-0.000132
14 ← 13	82.680257	-0.000109
16 ← 15	83.010857	-0.000059
18 ← 17	83.344457	0.000137
19 ← 18	83.511894	-0.000198
20 ← 19	83.680562	-0.000014
21 ← 20	83.849767	-0.000005
22 ← 21	84.019739	0.000060
23 ← 22	84.190266	-0.000032
24 ← 23	84.361548	-0.000079
25 ← 24	84.533645	-0.000022
26 ← 25	84.706382	-0.000034
27 ← 26	84.880011	0.000137
28 ← 27	85.054076	0.000035
29 ← 28	85.228895	-0.000020
30 ← 29	85.404154	-0.000343 *
31 ← 30	85.580784	-0.000002
32 ← 31	85.757782	0.000001
33 ← 32	85.935523	0.000042
34 ← 33	86.113722	-0.000165
35 ← 34	86.292905	-0.000091
36 ← 35	86.472686	-0.000123
37 ← 36	86.653287	-0.000038
38 ← 37	86.834414	-0.000130
39 ← 38	87.016561	0.000098
40 ← 39	87.199058	-0.000026
41 ← 40	87.382116	-0.000288
42 ← 41	87.566346	-0.000078
43 ← 42	87.751432	0.000290
44 ← 43	87.936543	-0.000014
45 ← 44	88.122583	-0.000087
46 ← 45	88.309444	-0.000034
47 ← 46	88.496927	-0.000055

48 ← 47	88.685 297	0.000 117
49 ← 48	88.874 072	0.000 000
53 ← 52	89.636 431	−0.000 123
54 ← 53	89.829 075	0.000 176
55 ← 54	90.022 027	0.000 095
56 ← 55	90.215 546	−0.000 106
57 ← 56	90.410 380	0.000 323 *
58 ← 57	90.605 294	0.000 146
59 ← 58	90.800 859	−0.000 064
60 ← 59	90.997 517	0.000 136
61 ← 60	91.194 319	−0.000 201
62 ← 61	91.392 468	0.000 128
63 ← 62	91.590 840	0.000 000
64 ← 63	91.789 961	−0.000 058
67 ← 66	92.391 717	0.000 101
68 ← 67	92.593 378	−0.000 120
69 ← 68	92.795 674	−0.000 379 *
70 ← 69	92.999 593	0.000 314 *
71 ← 70	93.202 987	−0.000 190
72 ← 71	93.407 818	0.000 074
73 ← 72	93.612 944	−0.000 035
74 ← 73	93.819 272	0.000 391 *
75 ← 74	94.024 869	−0.000 580 *
76 ← 75	94.232 338	−0.000 343 *
77 ← 76	94.441 219	0.000 642 *
78 ← 77	94.649 273	0.000 138
79 ← 78	94.858 413	0.000 060
80 ← 79	95.068 284	0.000 053
81 ← 80	95.279 012	0.000 245
86 ← 85	96.341 381	0.000 111
87 ← 86	96.555 791	0.000 065
88 ← 87	96.771 076	0.000 245
89 ← 88	96.986 826	0.000 243
91 ← 90	97.420 161	0.000 140
$(2\nu_7^0)^{0e} \leftarrow (\nu_7^1)^{1e}, P\text{-Zweig}$		
4 ← 5	84.906 112	0.000 112
5 ← 6	84.755 793	0.000 248
6 ← 7	84.605 904	−0.000 076
7 ← 8	84.457 251	−0.000 056
9 ← 10	84.162 790	0.000 147
10 ← 11	84.016 594	−0.000 062
13 ← 14	83.584 068	−0.000 040
14 ← 15	83.441 796	0.000 057
15 ← 16	83.300 327	0.000 045
16 ← 17	83.159 672	−0.000 069
17 ← 18	83.020 285	0.000 165
18 ← 19	82.881 424	0.000 001
19 ← 20	82.743 576	−0.000 078
20 ← 21	82.607 057	0.000 239
21 ← 22	82.470 742	−0.000 178
24 ← 25	82.069 024	0.000 123
25 ← 26	81.936 748	−0.000 058
26 ← 27	81.805 673	−0.000 003
27 ← 28	81.675 588	0.000 071
28 ← 29	81.546 155	−0.000 180
29 ← 30	81.418 074	−0.000 063
30 ← 31	81.290 995	0.000 065
31 ← 32	81.164 767	0.000 047
32 ← 33	81.039 607	0.000 092

35 ← 36	80.670 074	0.000 072
36 ← 37	80.548 965	0.000 075
37 ← 38	80.428 755	−0.000 064
38 ← 39	80.309 804	0.000 005
39 ← 40	80.191 842	0.000 005
40 ← 41	80.074 916	−0.000 026
41 ← 42	79.959 055	−0.000 065
42 ← 43	79.844 374	−0.000 006
43 ← 44	79.730 686	−0.000 045
44 ← 45	79.618 308	0.000 128
45 ← 46	79.506 812	0.000 076
46 ← 47	79.396 323	−0.000 083
47 ← 48	79.287 213	0.000 014
48 ← 49	79.179 049	−0.000 073
49 ← 50	79.071 964	−0.000 218
50 ← 51	78.966 395	0.000 006
51 ← 52	78.861 834	0.000 086
52 ← 53	78.757 927	−0.000 340 *
53 ← 54	78.655 802	−0.000 151
54 ← 55	78.554 745	−0.000 067
55 ← 56	78.454 958	0.000 106
56 ← 57	78.355 989	−0.000 090
57 ← 58	78.258 412	−0.000 085
58 ← 59	78.162 292	0.000 178
60 ← 61	77.972 929	−0.000 032
61 ← 62	77.880 117	−0.000 085
62 ← 63	77.788 543	−0.000 116
63 ← 64	77.698 505	0.000 168
67 ← 68	77.349 141	−0.000 176
69 ← 70	77.182 441	0.000 240
$(2\nu_7^0)^{0e} \leftarrow (\nu_7^1)^{1f}, Q\text{-Zweig}$		
7 ← 7	85.688 403	0.000 077
8 ← 8	85.692 978	−0.000 142
9 ← 9	85.698 465	−0.000 055
10 ← 10	85.704 459	−0.000 068
11 ← 11	85.710 972	−0.000 173
12 ← 12	85.718 390	0.000 015
13 ← 13	85.726 213	−0.000 009
14 ← 14	85.734 682	−0.000 007
16 ← 16	85.753 599	0.000 106
17 ← 17	85.763 740	−0.000 100
18 ← 18	85.775 046	0.000 225
19 ← 19	85.786 448	0.000 006
20 ← 20	85.798 629	−0.000 078
21 ← 21	85.811 540	−0.000 082
22 ← 22	85.825 134	−0.000 057
23 ← 23	85.839 427	0.000 008
24 ← 24	85.854 391	0.000 077
25 ← 25	85.869 554	−0.000 326 *
26 ← 26	85.886 062	−0.000 062
27 ← 27	85.903 084	0.000 031
28 ← 28	85.920 601	−0.000 071
29 ← 29	85.939 030	0.000 040
30 ← 30	85.957 983	−0.000 029
31 ← 31	85.977 800	0.000 054
32 ← 32	85.998 299	0.000 098
33 ← 33	86.019 353	−0.000 029
34 ← 34	86.041 391	0.000 092
35 ← 35	86.063 912	−0.000 046

36 ← 36	86.087 495	0.000 126
37 ← 37	86.111 507	−0.000 032
38 ← 38	86.136 454	−0.000 023
39 ← 39	86.162 156	−0.000 036
40 ← 40	86.188 691	0.000 000
41 ← 41	86.215 944	−0.000 039
42 ← 42	86.244 181	0.000 103
43 ← 43	86.272 974	−0.000 009
44 ← 44	86.302 732	0.000 025
45 ← 45	86.333 299	0.000 039
46 ← 46	86.364 723	0.000 074
47 ← 47	86.396 836	−0.000 047
48 ← 48	86.430 064	0.000 093
49 ← 49	86.463 952	0.000 032
50 ← 50	86.498 732	−0.000 008
51 ← 51	86.534 454	0.000 016
52 ← 52	86.570 822	−0.000 199
53 ← 53	86.608 644	0.000 145
54 ← 54	86.646 907	0.000 030
55 ← 55	86.686 203	0.000 039
56 ← 56	86.726 313	−0.000 054
57 ← 57	86.767 461	−0.000 030
58 ← 58	86.809 473	−0.000 070
59 ← 59	86.852 529	−0.000 001
60 ← 60	86.896 188	−0.000 269
61 ← 61	86.941 242	−0.000 087
62 ← 62	86.987 068	−0.000 083
63 ← 63	87.034 011	0.000 082
64 ← 64	87.081 667	0.000 001
65 ← 65	87.130 336	−0.000 030
66 ← 66	87.179 821	−0.000 211
67 ← 67	87.230 742	0.000 073
68 ← 68	87.282 254	−0.000 024
69 ← 69	87.334 908	0.000 047
70 ← 70	87.388 551	0.000 129
72 ← 72	87.498 288	−0.000 192
73 ← 73	87.555 179	0.000 199
74 ← 74	87.612 468	0.000 007
75 ← 75	87.670 958	0.000 035
77 ← 77	87.790 896	0.000 106
78 ← 78	87.852 356	0.000 162
$(2\nu_7^0)^{0e} \leftarrow (\nu_7^1)^{1e}, R\text{-Zweig}$		
17 ← 16	88.441 346	0.000 278
18 ← 17	88.612 247	0.000 137
19 ← 18	88.783 994	−0.000 082
20 ← 19	88.957 105	0.000 136
21 ← 20	89.130 680	−0.000 115
22 ← 21	89.305 548	−0.000 010
24 ← 23	89.657 962	0.000 047
26 ← 25	90.014 119	0.000 036
27 ← 26	90.193 858	0.000 248
28 ← 27	90.374 055	−0.000 053
29 ← 28	90.555 411	−0.000 171
30 ← 29	90.738 041	0.000 002
31 ← 30	90.921 353	−0.000 133
32 ← 31	91.106 022	0.000 093
33 ← 32	91.291 393	0.000 017
37 ← 36	92.043 606	0.000 264
38 ← 37	92.233 907	−0.000 009

39 ← 38	92.425 259	−0.000 279			
40 ← 39	92.618 332	0.000 117			
41 ← 40	92.812 038	0.000 082			
45 ← 44	93.597 522	−0.000 193			
46 ← 45	93.796 896	0.000 004			
48 ← 47	94.198 626	0.000 041			
49 ← 48	94.401 169	0.000 053			
$(2\nu_{\tau}^2)^{2e} \leftarrow (\nu_{\tau}^1)^{1e}, P\text{-Zweig}$			$(2\nu_{\tau}^2)^{2f} \leftarrow (\nu_{\tau}^1)^{1f}, P\text{-Zweig}$		
9 ← 10			9 ← 10	82.324 203	0.000 344 *
10 ← 11	82.194 045	−0.000 203	10 ← 11	82.174 959	−0.000 336 *
11 ← 12	82.049 546	−0.000 209	11 ← 12	82.027 816	0.000 423 *
12 ← 13	81.906 012	−0.000 184	12 ← 13	81.880 214	0.000 062
13 ← 14	81.763 595	0.000 028	13 ← 14	81.733 276	−0.000 298
14 ← 15			14 ← 15	81.587 847	0.000 189
15 ← 16			15 ← 16	81.442 291	−0.000 112
16 ← 17	81.341 348	0.000 126	16 ← 17	81.297 876	0.000 065
17 ← 18	81.202 119	−0.000 154	17 ← 18	81.154 445	0.000 565 *
18 ← 19	81.064 156	−0.000 078	18 ← 19		
19 ← 20	80.927 063	−0.000 036	19 ← 20	80.868 084	0.000 079
20 ← 21	80.791 045	0.000 182	20 ← 21	80.726 301	0.000 240
21 ← 22	80.655 557	0.000 036	21 ← 22		
22 ← 23	80.521 120	0.000 054	22 ← 23	80.443 800	−0.000 356 *
23 ← 24	80.387 453	−0.000 040	23 ← 24	80.304 407	0.000 211
24 ← 25	80.254 721	−0.000 073	24 ← 25	80.164 915	0.000 018
25 ← 26	80.122 891	−0.000 074	25 ← 26	80.026 168	−0.000 092
26 ← 27	79.992 061	0.000 064	26 ← 27	79.888 197	−0.000 087
27 ← 28	79.861 801	−0.000 082	27 ← 28	79.751 215	0.000 246
28 ← 29	79.732 723	0.000 106	28 ← 29	79.614 258	−0.000 057
29 ← 30	79.604 135	−0.000 055	29 ← 30	79.478 520	0.000 199
30 ← 31	79.476 513	−0.000 081	30 ← 31	79.343 024	0.000 036
31 ← 32	79.349 751	−0.000 071	31 ← 32	79.208 345	0.000 030
32 ← 33	79.223 837	−0.000 028	32 ← 33	79.074 261	−0.000 042
33 ← 34	79.098 741	0.000 026	33 ← 34	78.940 959	0.000 009
34 ← 35	78.974 399	0.000 037	34 ← 35	78.808 163	−0.000 094
35 ← 36	78.850 742	−0.000 056	35 ← 36	78.676 268	0.000 045
36 ← 37	78.728 085	0.000 071	36 ← 37	78.545 138	0.000 289
37 ← 38	78.605 989	−0.000 011	37 ← 38	78.414 238	0.000 104
38 ← 39	78.484 719	−0.000 028	38 ← 39	78.284 032	−0.000 045
39 ← 40	78.364 241	−0.000 005	39 ← 40	78.154 614	−0.000 064
40 ← 41	78.244 490	0.000 004	40 ← 41	78.025 975	0.000 037
41 ← 42	78.125 451	−0.000 007	41 ← 42	77.897 821	−0.000 035
42 ← 43	78.007 106	−0.000 047	42 ← 43	77.770 410	−0.000 021
43 ← 44	77.889 579	0.000 020	43 ← 44	77.643 760	0.000 097
44 ← 45	77.772 731	0.000 063	44 ← 45	77.517 574	0.000 022
45 ← 46	77.656 387	−0.000 083	45 ← 46	77.392 076	−0.000 021
46 ← 47	77.540 904	−0.000 050	46 ← 47	77.267 345	0.000 047
47 ← 48	77.425 834	−0.000 276	47 ← 48	77.143 040	−0.000 116
48 ← 49	77.311 968	0.000 039	48 ← 49	77.019 731	0.000 063
49 ← 50	77.198 464	0.000 063	49 ← 50	76.896 986	0.000 150
50 ← 51	77.085 555	0.000 038	50 ← 51	76.774 587	−0.000 071
51 ← 52	76.973 288	0.000 022	51 ← 52	76.653 140	0.000 006
52 ← 53	76.861 617	−0.000 022	52 ← 53	76.532 381	0.000 117
53 ← 54	76.750 582	−0.000 046	53 ← 54	76.412 059	0.000 012
54 ← 55	76.640 187	−0.000 036	54 ← 55	76.292 571	0.000 089
55 ← 56	76.530 271	−0.000 144	55 ← 56	76.173 589	0.000 018
56 ← 57	76.421 177	−0.000 019	56 ← 57	76.055 299	−0.000 012
57 ← 58	76.312 559	0.000 001	57 ← 58	75.937 560	−0.000 142
58 ← 59	76.204 440	−0.000 052	58 ← 59	75.820 710	−0.000 034

59 ← 60	76.096 927	−0.000 064	59 ← 60	75.704 324	−0.000 113
60 ← 61	75.990 075	0.000 029	60 ← 61	75.588 707	−0.000 072
61 ← 62	75.883 818	0.000 166	61 ← 62	75.473 619	−0.000 152
62 ← 63	75.777 750	−0.000 051	62 ← 63	75.359 605	0.000 194
63 ← 64	75.672 317	−0.000 170	63 ← 64	75.245 600	−0.000 100
64 ← 65	75.567 578	−0.000 126	64 ← 65	75.132 649	0.000 013
65 ← 66	75.463 427	−0.000 018	65 ← 66	75.020 343	0.000 124
66 ← 67	75.359 605	−0.000 101	66 ← 67	74.908 409	−0.000 040
67 ← 68	75.256 553	0.000 073	67 ← 68	74.797 235	−0.000 089
68 ← 69	75.153 766	0.000 001	68 ← 69	74.686 946	0.000 101
69 ← 70	75.051 635	0.000 081	69 ← 70	74.576 988	−0.000 022
70 ← 71	74.949 902	0.000 057	70 ← 71	74.467 966	0.000 147
71 ← 72	74.848 567	−0.000 066	71 ← 72	74.359 210	−0.000 062
72 ← 73	74.747 920	0.000 004	72 ← 73	74.251 492	0.000 125
73 ← 74	74.647 533	−0.000 156	73 ← 74	74.144 018	−0.000 086
74 ← 75	74.548 081	0.000 130	74 ← 75	74.037 628	0.000 146
75 ← 76	74.448 720	0.000 021	75 ← 76	73.931 473	−0.000 028
76 ← 77	74.350 035	0.000 105	76 ← 77		
77 ← 78	74.251 492	−0.000 152	77 ← 78	73.721 581	0.000 123
78 ← 79	74.153 848	0.000 009	78 ← 79	73.617 660	0.000 265
79 ← 80	74.056 551	0.000 039	79 ← 80	73.514 119	0.000 150
80 ← 81	73.959 762	0.000 097	80 ← 81	73.411 079	−0.000 101
81 ← 82	73.863 404	0.000 110	81 ← 82	73.308 932	−0.000 095
82 ← 83	73.767 299	−0.000 102	82 ← 83	73.207 763	0.000 253
83 ← 84	73.671 849	−0.000 136	83 ← 84		
84 ← 85	73.576 714	−0.000 331	84 ← 85	73.006 602	0.000 224
85 ← 86	73.482 390	−0.000 192	85 ← 86	72.906 719	−0.000 043
86 ← 87	73.388 678	0.000 083	86 ← 87	72.807 859	0.000 081
87 ← 88	73.294 849	−0.000 237	87 ← 88		
88 ← 89	73.202 110	0.000 056	88 ← 89		
89 ← 90	73.109 525	0.000 025	89 ← 90		
90 ← 91	73.017 549	0.000 124	90 ← 91		
91 ← 92	72.926 246	0.000 416 *	91 ← 92		
92 ← 93	72.834 877	0.000 161	92 ← 93		
93 ← 94	72.744 138	0.000 055	93 ← 94		
94 ← 95	72.653 967	0.000 035	94 ← 95		
96 ← 97	72.474 959	−0.000 125	96 ← 97		
98 ← 99	72.298 106	−0.000 073	98 ← 99		
99 ← 100	72.210 328	−0.000 130	99 ← 100		
$(2\nu_7^2)^{2f} \leftarrow (\nu_7^1)^{1e}, Q\text{-Zweig}$			$(2\nu_7^2)^{2e} \leftarrow (\nu_7^1)^{1f}, Q\text{-Zweig}$		
5 ← 5			5 ← 5	83.855 628	−0.000 174
6 ← 6			6 ← 6	83.859 962	0.000 204
7 ← 7			7 ← 7	83.864 254	−0.000 116
8 ← 8			8 ← 8	83.869 693	0.000 057
9 ← 9			9 ← 9	83.875 596	0.000 044
10 ← 10			10 ← 10	83.882 163	0.000 045
11 ← 11	83.908 517	−0.000 074	11 ← 11		
12 ← 12	83.920 064	0.000 079	12 ← 12		
13 ← 13	83.932 541	0.000 214	13 ← 13	83.905 837	0.000 156
14 ← 14	83.945 790	0.000 173	14 ← 14	83.915 006	0.000 192
15 ← 15	83.959 601	−0.000 254	15 ← 15	83.924 585	0.000 006
16 ← 16	83.974 933	−0.000 106	16 ← 16	83.934 937	−0.000 037
17 ← 17	83.991 194	0.000 025	17 ← 17	83.945 790	−0.000 203
18 ← 18	84.008 180	−0.000 066	18 ← 18	83.957 609	−0.000 024
19 ← 19			19 ← 19	83.969 929	0.000 042
20 ← 20	84.045 393	0.000 159	20 ← 20	83.982 768	0.000 015
21 ← 21	84.065 083	−0.000 062	21 ← 21	83.996 289	0.000 066
22 ← 22	84.085 932	−0.000 067	22 ← 22	84.010 365	0.000 072

23 ← 23	84.107 414	−0.000 383 *	23 ← 23	84.025 401	0.000 445 *
24 ← 24	84.130 545	0.000 008	24 ← 24	84.040 166	−0.000 041
25 ← 25	84.154 213	−0.000 005	25 ← 25	84.055 817	−0.000 222
26 ← 26	84.178 701	−0.000 140	26 ← 26	84.072 465	0.000 020
27 ← 27	84.204 488	0.000 084	27 ← 27	84.089 487	0.000 068
28 ← 28	84.230 884	−0.000 023	28 ← 28	84.107 414	0.000 460 *
29 ← 29	84.258 469	0.000 121	29 ← 29	84.124 967	−0.000 075
30 ← 30	84.286 688	−0.000 039	30 ← 30	84.143 770	0.000 094
31 ← 31	84.315 951	−0.000 093	31 ← 31	84.162 790	−0.000 058
32 ← 32	84.346 325	0.000 028	32 ← 32	84.182 516	−0.000 034
33 ← 33	84.377 598	0.000 113	33 ← 33	84.202 773	−0.000 001
34 ← 34	84.409 518	−0.000 089	34 ← 34	84.223 284	−0.000 228
35 ← 35	84.442 620	−0.000 043	35 ← 35	84.244 701	−0.000 053
36 ← 36	84.476 579	−0.000 073	36 ← 36	84.266 618	0.000 125
37 ← 37	84.511 384	−0.000 188	37 ← 37	84.288 674	−0.000 046
38 ← 38	84.547 250	−0.000 173	38 ← 38	84.311 297	−0.000 128
39 ← 39	84.584 156	−0.000 047	39 ← 39	84.334 579	−0.000 021
40 ← 40	84.621 966	0.000 055	40 ← 40	84.358 210	−0.000 025
41 ← 41	84.660 724	0.000 177	41 ← 41	84.382 210	−0.000 112
42 ← 42	84.700 152	0.000 043	42 ← 42	84.406 910	0.000 060
43 ← 43	84.740 661	0.000 065	43 ← 43	84.431 743	−0.000 068
44 ← 44	84.782 014	0.000 007	44 ← 44	84.457 251	0.000 056
45 ← 45	84.824 219	−0.000 121	45 ← 45	84.482 808	−0.000 185
46 ← 46	84.867 601	0.000 006	46 ← 46	84.509 199	0.000 003
47 ← 47	84.911 424	−0.000 346 *	47 ← 47	84.535 860	0.000 066
48 ← 48	84.956 815	−0.000 049	48 ← 48	84.562 836	0.000 058
49 ← 49	85.002 847	−0.000 028	49 ← 49	84.590 143	0.000 004
50 ← 50	85.049 754	−0.000 049	50 ← 50	84.617 873	0.000 005
51 ← 51	85.097 554	−0.000 091	51 ← 51	84.645 966	0.000 010
52 ← 52	85.146 387	−0.000 014	52 ← 52	84.674 275	−0.000 119
53 ← 53	85.196 058	−0.000 011	53 ← 53	84.702 784	−0.000 390 *
54 ← 54	85.246 605	−0.000 043	54 ← 54	84.732 283	−0.000 005
55 ← 55	85.298 184	0.000 048	55 ← 55	84.761 630	−0.000 097
56 ← 56	85.350 602	0.000 070	56 ← 56	84.791 304	−0.000 180
57 ← 57	85.404 154	0.000 320 *	57 ← 57	84.821 406	−0.000 145
58 ← 58	85.458 118	0.000 077	58 ← 58		
59 ← 59	85.513 095	−0.000 056	59 ← 59		
60 ← 60	85.569 128	−0.000 034	60 ← 60		
61 ← 61	85.626 061	−0.000 013	61 ← 61	84.944 695	−0.000 084
62 ← 62	85.683 900	0.000 016	62 ← 62	84.976 131	−0.000 163
63 ← 63	85.742 789	0.000 198	63 ← 63	85.008 050	−0.000 029
64 ← 64	85.802 226	0.000 032	64 ← 64	85.040 253	0.000 122
65 ← 65	85.862 811	0.000 122	65 ← 65	85.072 450	0.000 007
66 ← 66	85.923 758	−0.000 319 *	66 ← 66	85.105 190	0.000 178
67 ← 67	85.986 275	−0.000 079	67 ← 67	85.137 839	0.000 007
68 ← 68	86.049 364	−0.000 156	68 ← 68	85.170 827	−0.000 074
69 ← 69	86.113 722	0.000 150	69 ← 69		
70 ← 70	86.178 574	0.000 064	70 ← 70		
71 ← 71	86.244 181	−0.000 149	71 ← 71		
72 ← 72	86.310 923	−0.000 108	72 ← 72		
73 ← 73	86.378 558	−0.000 054	73 ← 73		
74 ← 74	86.446 942	−0.000 128	74 ← 74		
75 ← 75	86.516 285	−0.000 119	75 ← 75		
$(2\nu_i^2)^{2e} \leftarrow (\nu_i^1)^{1e}, R\text{-Zweig}$			$(2\nu_i^2)^{2f} \leftarrow (\nu_i^1)^{1f}, R\text{-Zweig}$		
5 ← 4	84.634 443	−0.000 149	5 ← 4		
6 ← 5	84.795 197	0.000 025	6 ← 5		
7 ← 6	84.956 815	0.000 119	7 ← 6		
8 ← 7	85.118 934	−0.000 227	8 ← 7		

9 ← 8	85.282 321	-0.000 245	9 ← 8	85.272 265	0.000 025
10 ← 9	85.446 939	0.000 033	10 ← 9	85.433 997	-0.000 024
11 ← 10			11 ← 10	85.596 321	-0.000 140
12 ← 11	85.778 547	0.000 163	12 ← 11	85.759 768	0.000 208
13 ← 12	85.945 458	-0.000 056	13 ← 12	85.923 758	0.000 441 *
14 ← 13	86.113 722	0.000 155	14 ← 13	86.087 495	-0.000 237
15 ← 14	86.282 408	-0.000 131	15 ← 14	86.252 807	0.000 003
16 ← 15	86.452 133	-0.000 292	16 ← 15	86.418 548	0.000 013
17 ← 16	86.623 390	0.000 169	17 ← 16	86.584 638	-0.000 284
18 ← 17	86.794 980	0.000 059	18 ← 17	86.752 057	0.000 091
20 ← 19	87.140 719	-0.000 296	20 ← 19		
21 ← 20	87.315 495	0.000 099	21 ← 20	87.257 240	0.000 206
22 ← 21	87.491 069	0.000 409 *	22 ← 21	87.426 603	-0.000 098
23 ← 22			23 ← 22	87.596 889	-0.000 135
24 ← 23	87.844 310	0.000 502 *	24 ← 23	87.768 044	0.000 044
25 ← 24	88.021 942	0.000 264	25 ← 24		
26 ← 25	88.200 389	-0.000 015	26 ← 25		
27 ← 26	88.379 741	-0.000 236	27 ← 26	88.284 786	-0.000 067
28 ← 27	88.560 681	0.000 291	28 ← 27	88.458 465	0.000 022
29 ← 28	88.741 590	-0.000 045	29 ← 28	88.632 475	-0.000 211
30 ← 29	88.923 562	-0.000 141	30 ← 29	88.807 414	-0.000 166
31 ← 30	89.106 705	0.000 117	31 ← 30	88.983 302	0.000 176
32 ← 31	89.290 258	-0.000 021	32 ← 31	89.159 346	0.000 023
33 ← 32			33 ← 32	89.336 145	-0.000 025
34 ← 33			34 ← 33	89.513 360	-0.000 307
35 ← 34			35 ← 34	89.691 753	-0.000 060
36 ← 35			36 ← 35	89.870 755	0.000 147
37 ← 36			37 ← 36	90.049 781	-0.000 271
39 ← 38	90.597 791	-0.000 155	39 ← 38		
40 ← 39	90.787 736	-0.000 024	40 ← 39	90.592 280	0.000 014
41 ← 40	90.978 364	0.000 069	41 ← 40	90.774 215	-0.000 081
42 ← 41	91.169 571	0.000 029	42 ← 41	90.957 075	0.000 102
43 ← 42	91.361 491	0.000 002	43 ← 42	91.140 380	0.000 087
44 ← 43	91.554 013	-0.000 116	44 ← 43	91.324 706	0.000 447 *
45 ← 44	91.747 671	0.000 223	45 ← 44	91.509 117	0.000 250
46 ← 45	91.941 480	0.000 041	46 ← 45	91.694 167	0.000 048
47 ← 46	92.136 152	0.000 062	47 ← 46		
48 ← 47	92.331 385	-0.000 007	48 ← 47	92.066 489	-0.000 059
49 ← 48	92.527 246	-0.000 088	49 ← 48	92.253 706	-0.000 018
50 ← 49	92.723 862	-0.000 045	50 ← 49	92.441 708	0.000 168
51 ← 50			51 ← 50	92.629 939	-0.000 057
52 ← 51	93.118 994	0.000 089	52 ← 51	92.818 816	-0.000 275
53 ← 52	93.317 306	-0.000 006	53 ← 52		
54 ← 53	93.516 070	-0.000 241	54 ← 53		
55 ← 54	93.715 843	-0.000 050	55 ← 54	93.390 494	0.000 293
56 ← 55	93.916 146	0.000 096	56 ← 55	93.582 081	0.000 237
57 ← 56	94.117 192	0.000 419 *	57 ← 56	93.774 405	0.000 283
58 ← 57	94.317 460	-0.000 593 *	58 ← 57	93.967 103	0.000 069
59 ← 58	94.520 063	0.000 179 *	59 ← 58		
60 ← 59	94.722 727	0.000 471 *	60 ← 59		
61 ← 60	94.925 306	0.000 143	61 ← 60		
62 ← 61	95.128 803	0.000 206	62 ← 61		
63 ← 62	95.332 812	0.000 259	63 ← 62		
64 ← 63	95.537 142	0.000 119	64 ← 63		
65 ← 64	95.741 931	-0.000 070	65 ← 64		
66 ← 65	95.947 607	0.000 125	66 ← 65		
68 ← 67	96.360 123	0.000 192	68 ← 67		
69 ← 68	96.567 084	0.000 194	69 ← 68		
70 ← 69	96.774 245	-0.000 087	70 ← 69		

75 ← 74	97.818 535	−0.000 137	75 ← 74
76 ← 75	98.028 998	0.000 053	76 ← 75
77 ← 76	98.239 822	0.000 141	77 ← 76
78 ← 77	98.450 949	0.000 071	78 ← 77
79 ← 78	98.662 401	−0.000 134	79 ← 78
80 ← 79	98.874 777	0.000 127	80 ← 79
85 ← 84	99.942 294	0.000 217	85 ← 84
86 ← 85	100.156 916	−0.000 014	86 ← 85
87 ← 86	100.372 509	0.000 271	87 ← 86
88 ← 87	100.587 788	−0.000 215	88 ← 87
90 ← 89	101.020 574	−0.000 327	90 ← 89
91 ← 90	101.238 220	0.000 184	91 ← 90
92 ← 91	101.455 430	−0.000 199	92 ← 91
93 ← 92	101.673 921	0.000 240	93 ← 92
94 ← 93	101.892 309	0.000 117	94 ← 93
95 ← 94	102.111 029	−0.000 136	95 ← 94
$(3\nu_7^1)^{1e} \leftarrow (2\nu_7^0)^{0e}, P\text{-Zweig}$			
8 ← 9	86.452 133	0.000 059	
10 ← 11	86.149 021	−0.000 121	
11 ← 12	85.998 299	−0.000 049	
12 ← 13	85.847 993	−0.000 007	
13 ← 14	85.698 465	0.000 368 *	
14 ← 15	85.548 630	−0.000 005	
15 ← 16	85.399 724	0.000 110	
16 ← 17	85.250 776	−0.000 255	
17 ← 18	85.102 945	0.000 061	
19 ← 20	84.807 831	−0.000 058	
20 ← 21	84.660 724	−0.000 312	
21 ← 22	84.514 510	−0.000 098	
22 ← 23	84.368 484	−0.000 120	
23 ← 24	84.223 284	0.000 264	
24 ← 25	84.077 982	0.000 129	
25 ← 26	83.932 541	−0.000 560 *	
26 ← 27	83.788 675	−0.000 085	
27 ← 28	83.644 888	0.000 061	
28 ← 29	83.501 379	0.000 079	
29 ← 30	83.358 225	0.000 050	
30 ← 31	83.215 483	0.000 035	
31 ← 32	83.072 957	−0.000 161	
32 ← 33	82.931 192	0.000 012	
33 ← 34	82.789 656	0.000 024	
34 ← 35	82.648 525	0.000 055	
35 ← 36	82.507 690	−0.000 002	
36 ← 37	82.367 325	0.000 030	
37 ← 38	82.227 238	−0.000 039	
38 ← 39	82.087 785	0.000 151	
39 ← 40	81.948 410	0.000 045	
40 ← 41	81.809 633	0.000 166	
42 ← 43	81.532 797	0.000 019	
43 ← 44	81.394 503	−0.000 481 *	
44 ← 45	81.257 464	−0.000 092	
45 ← 46	81.120 582	0.000 089	
46 ← 47	80.983 749	−0.000 045	
47 ← 48	80.847 241	−0.000 219	
48 ← 49	80.711 374	−0.000 117	
49 ← 50	80.575 895	0.000 006	
50 ← 51	80.440 586	−0.000 068	
52 ← 53	80.171 310	0.000 012	
53 ← 54	80.037 093	−0.000 090	

54 ← 55	79.903 317	−0.000 130
55 ← 56	79.770 561	0.000 465 *
56 ← 57	79.637 386	0.000 253
57 ← 58	79.504 548	−0.000 018
58 ← 59	79.372 390	−0.000 011
59 ← 60	79.240 696	0.000 052
60 ← 61	79.109 325	0.000 021
61 ← 62	78.978 754	0.000 365 *
62 ← 63	78.848 071	0.000 163
63 ← 64	78.717 802	−0.000 068
64 ← 65	78.588 357	0.000 069
65 ← 66	78.459 108	−0.000 063
66 ← 67	78.330 695	0.000 164
67 ← 68	78.202 397	0.000 016
68 ← 69	78.074 702	−0.000 032
69 ← 70	77.947 605	0.000 003
70 ← 71	77.820 879	−0.000 121
71 ← 72	77.694 747	−0.000 195
72 ← 73	77.569 401	−0.000 042
73 ← 74	77.444 531	0.000 014
$(3\nu_7^1)^{1f} \leftarrow (2\nu_7^0)^{0e}, Q\text{-Zweig}$		
8 ← 8	87.873 574	0.000 022
9 ← 9	87.882 320	−0.000 189
10 ← 10	87.892 449	−0.000 008
11 ← 11	87.903 477	0.000 085
12 ← 12	87.914 976	−0.000 338 *
13 ← 13	87.928 352	0.000 131
14 ← 14	87.942 138	0.000 029
15 ← 15	87.957 223	0.000 246
16 ← 16	87.973 025	0.000 203
17 ← 17	87.989 878	0.000 237
18 ← 18	88.007 534	0.000 102
19 ← 19	88.026 385	0.000 194
20 ← 20	88.046 135	0.000 220
23 ← 23	88.110 915	0.000 077
24 ← 24	88.134 287	−0.000 097
25 ← 25	88.158 788	−0.000 087
26 ← 26	88.184 302	−0.000 005
27 ← 27	88.210 638	−0.000 037
28 ← 28	88.237 849	−0.000 125
29 ← 29	88.266 153	−0.000 046
30 ← 30	88.295 277	−0.000 069
31 ← 31	88.325 452	0.000 044
32 ← 32	88.356 363	−0.000 017
33 ← 33	88.388 119	−0.000 138
34 ← 34	88.421 095	0.000 063
35 ← 35	88.454 674	−0.000 026
36 ← 36	88.489 231	−0.000 024
37 ← 37	88.524 675	−0.000 014
38 ← 38	88.560 681	−0.000 316 *
39 ← 39	88.598 232	0.000 059
40 ← 40	88.636 253	0.000 044
41 ← 41	88.675 072	−0.000 027
42 ← 42	88.714 796	−0.000 041
43 ← 43	88.755 455	0.000 040
44 ← 44	88.796 785	−0.000 042
45 ← 45	88.839 026	−0.000 040
46 ← 46	88.881 931	−0.000 193
47 ← 47	88.925 958	−0.000 039

48 ← 48	88.970 626	−0.000 050
49 ← 49	89.016 217	0.000 063
50 ← 50	89.062 556	0.000 130
51 ← 51	89.109 427	−0.000 058
52 ← 52	89.157 306	−0.000 018
53 ← 53	89.205 824	−0.000 114
54 ← 54	89.255 568	0.000 249
55 ← 55	89.305 548	0.000 085
56 ← 56	89.356 414	0.000 051
57 ← 57	89.407 969	−0.000 044
58 ← 58	89.460 399	−0.000 011
59 ← 59	89.513 360	−0.000 186
60 ← 60	89.567 529	0.000 111
61 ← 61	89.622 035	0.000 014
62 ← 62	89.677 296	−0.000 055
63 ← 63	89.733 450	0.000 048
64 ← 64	89.790 335	0.000 162
65 ← 65	89.847 503	−0.000 156
66 ← 66	89.905 933	0.000 077
67 ← 67	89.965 045	0.000 283
68 ← 68	90.024 423	0.000 049
69 ← 69	90.084 857	0.000 167
70 ← 70	90.145 949	0.000 241
71 ← 71	90.207 373	−0.000 051
72 ← 72	90.269 786	−0.000 053
73 ← 73	90.333 051	0.000 101
74 ← 74	90.396 847	0.000 091
75 ← 75	90.461 458	0.000 201
76 ← 76	90.526 600	0.000 149
77 ← 77	90.592 280	−0.000 058
78 ← 78	90.659 052	0.000 134
79 ← 79	90.726 137	−0.000 053
80 ← 80	90.793 984	−0.000 171
81 ← 81	90.862 639	−0.000 173
82 ← 82	90.932 139	−0.000 022
83 ← 83	91.001 917	−0.000 287
$(3\nu_7^1)^{1e} \leftarrow (2\nu_7^0)^{0e}, R\text{-Zweig}$		
4 ← 3	88.464 887	−0.000 460 *
5 ← 4	88.622 835	−0.000 569 *
6 ← 5	88.781 978	0.000 063
7 ← 6	88.940 729	−0.000 152
8 ← 7	89.100 379	0.000 079
9 ← 8	89.260 361	0.000 190
10 ← 9	89.420 723	0.000 230
11 ← 10	89.581 194	−0.000 071
12 ← 11	89.742 245	−0.000 241
13 ← 12	89.903 971	−0.000 182
14 ← 13	90.066 477	0.000 212
15 ← 14	90.229 332	0.000 512 *
16 ← 15	90.391 324	−0.000 493 *
17 ← 16	90.555 411	0.000 157 *
18 ← 17	90.719 467	0.000 340 *
19 ← 18	90.883 409	−0.000 027
20 ← 19	91.047 973	−0.000 204
21 ← 20	91.213 285	−0.000 063
22 ← 21	91.378 343	−0.000 604 *
23 ← 22	91.544 941	−0.000 030
24 ← 23	91.711 557	0.000 140
25 ← 24	91.878 408	0.000 126

26 ← 25	92.045 749	0.000 185			
27 ← 26	92.213 457	0.000 198			
28 ← 27	92.380 719	−0.000 646 *			
29 ← 28	92.549 725	−0.000 154			
30 ← 29	92.718 767	−0.000 030			
31 ← 30	92.888 371	0.000 254			
32 ← 31	93.057 317	−0.000 518 *			
33 ← 32	93.227 802	−0.000 147 *			
34 ← 33	93.398 788	0.000 332 *			
35 ← 34	93.569 273	−0.000 079			
36 ← 35	93.740 675	0.000 039			
37 ← 36	93.912 174	−0.000 129			
38 ← 37	94.084 235	−0.000 117			
39 ← 38	94.256 802	0.000 021			
40 ← 39	94.429 183	−0.000 403 *			
41 ← 40	94.602 855	0.000 089			
42 ← 41	94.776 286	−0.000 034			
43 ← 42	94.950 537	0.000 292 *			
44 ← 43	95.124 445	−0.000 095			
45 ← 44	95.299 209	0.000 005			
46 ← 45	95.474 137	−0.000 100			
47 ← 46	95.649 747	0.000 109			
48 ← 47	95.825 477	0.000 069			
49 ← 48	96.001 189	−0.000 357 *			
50 ← 49	96.178 393	0.000 339 *			
51 ← 50	96.354 775	−0.000 159			
52 ← 51	96.532 280	0.000 093			
53 ← 52	96.709 876	0.000 060			
54 ← 53	96.887 773	−0.000 051			
55 ← 54	97.066 105	−0.000 110			
56 ← 55	97.245 083	0.000 090			
57 ← 56	97.424 302	0.000 139			
58 ← 57	97.603 341	−0.000 389 *			
59 ← 58	97.783 520	−0.000 181			
60 ← 59	97.964 091	0.000 008			
61 ← 60	98.145 007	0.000 125			
62 ← 61	98.325 807	−0.000 301			
63 ← 62	98.507 616	−0.000 153			
64 ← 63	98.689 986	0.000 111			
65 ← 64	98.872 278	−0.000 157			
66 ← 65	99.055 463	0.000 003			
$(3\nu_i^3)^{3e} \leftarrow (2\nu_i^2)^{2e}, P\text{-Zweig}$			$(3\nu_i^3)^{3f} \leftarrow (2\nu_i^2)^{2f}, P\text{-Zweig}$		
8 ← 9	85.429 542	0.000 184	8 ← 9	85.429 542	0.000 267
9 ← 10	85.280 232	−0.000 186	9 ← 10	85.280 232	−0.000 061
21 ← 22	83.554 008	0.000 054	21 ← 22	83.551 437	0.000 146
22 ← 23	83.415 303	0.000 086	22 ← 23	83.412 068	0.000 016
23 ← 24	83.277 214	−0.000 067	23 ← 24		
24 ← 25	83.140 121	−0.000 030	24 ← 25	83.135 787	0.000 012
25 ← 26	83.003 626	−0.000 201	25 ← 26	82.998 610	−0.000 123
26 ← 27	82.868 265	−0.000 050	26 ← 27	82.862 277	−0.000 141
27 ← 28	82.733 822	0.000 207	27 ← 28	82.726 880	0.000 053
28 ← 29	82.599 777	0.000 045	28 ← 29	82.591 906	−0.000 051
29 ← 30	82.466 620	−0.000 048	29 ← 30	82.457 704	−0.000 101
30 ← 31	82.334 295	−0.000 132	30 ← 31	82.324 203	−0.000 165
31 ← 32	82.202 417	−0.000 593 *	31 ← 32	82.191 667	0.000 024
32 ← 33	82.072 459	0.000 037	32 ← 33	82.059 548	−0.000 078
33 ← 34	81.942 694	0.000 030	33 ← 34		
34 ← 35	81.813 701	−0.000 038	34 ← 35	81.797 681	−0.000 025

35 ← 36	81.685 608	−0.000 043	35 ← 36	81.667 832	0.000 037
36 ← 37	81.558 439	0.000 038	36 ← 37	81.538 863	0.000 284
37 ← 38	81.431 987	−0.000 005	37 ← 38	81.410 046	−0.000 008
38 ← 39	81.306 381	−0.000 045	38 ← 39	81.282 134	−0.000 083
39 ← 40	81.181 771	0.000 066	39 ← 40		
40 ← 41	81.057 849	0.000 019	40 ← 41	81.028 531	−0.000 062
41 ← 42	80.934 808	0.000 004	41 ← 42	80.902 665	−0.000 132
42 ← 43	80.812 690	0.000 063	42 ← 43	80.777 705	0.000 030
43 ← 44	80.691 255	−0.000 045	43 ← 44	80.653 306	0.000 083
44 ← 45	80.571 003	0.000 179	44 ← 45	80.529 453	0.000 017
45 ← 46	80.451 201	0.000 002	45 ← 46	80.406 376	0.000 066
46 ← 47	80.332 415	−0.000 010	46 ← 47	80.283 884	0.000 041
47 ← 48	80.214 544	0.000 043	47 ← 48	80.162 120	0.000 089
48 ← 49	80.097 542	0.000 116	48 ← 49	80.040 863	−0.000 005
49 ← 50	79.981 153	−0.000 045	49 ← 50	79.920 303	−0.000 050
50 ← 51	79.865 902	0.000 087	50 ← 51	79.800 407	−0.000 073
51 ← 52	79.751 215	−0.000 059	51 ← 52	79.681 099	−0.000 148
52 ← 53	79.637 386	−0.000 187	52 ← 53	79.562 682	0.000 033
53 ← 54	79.524 688	−0.000 020	53 ← 54	79.444 645	−0.000 038
54 ← 55	79.412 750	0.000 077	54 ← 55	79.327 426	0.000 081
55 ← 56	79.301 435	−0.000 029	55 ← 56	79.210 669	0.000 038
56 ← 57	79.191 190	0.000 115	56 ← 57	79.094 588	0.000 050
57 ← 58	79.081 486	−0.000 013	57 ← 58	78.978 754	−0.000 308
58 ← 59			58 ← 59	78.864 472	0.000 272
59 ← 60			59 ← 60	78.749 996	0.000 048
60 ← 61			60 ← 61	78.636 329	0.000 027
61 ← 62			61 ← 62	78.523 290	0.000 030
62 ← 63			62 ← 63	78.410 783	−0.000 034
63 ← 64	78.440 676	−0.000 003	63 ← 64	78.298 899	−0.000 073
64 ← 65	78.336 465	−0.000 093	64 ← 65	78.187 747	0.000 028
65 ← 66	78.233 184	0.000 010	65 ← 66	78.077 086	0.000 029
66 ← 67	78.130 298	−0.000 217	66 ← 67	77.966 932	−0.000 049
67 ← 68	78.028 577	0.000 011	67 ← 68	77.857 563	0.000 073
68 ← 69	77.927 435	0.000 121	68 ← 69	77.748 490	−0.000 089
69 ← 70	77.826 661	−0.000 084	69 ← 70	77.640 147	−0.000 100
70 ← 71	77.726 878	0.000 034	70 ← 71	77.532 649	0.000 159
71 ← 72	77.627 951	0.000 355 *	71 ← 72		
72 ← 73	77.528 961	−0.000 025	72 ← 73	77.318 457	−0.000 233
73 ← 74	77.430 964	−0.000 033	73 ← 74	77.212 583	−0.000 058
74 ← 75	77.333 514	−0.000 098	74 ← 75	77.107 056	−0.000 102
75 ← 76	77.236 790	−0.000 027	75 ← 76	77.002 334	0.000 098
76 ← 77	77.140 749	0.000 154	76 ← 77		
77 ← 78	77.044 938	0.000 010	77 ← 78	76.793 797	−0.000 272
78 ← 79			78 ← 79	76.690 815	−0.000 003
79 ← 80	76.855 209	0.000 012	79 ← 80	76.587 898	−0.000 223
80 ← 81	76.761 115	0.000 014	80 ← 81	76.485 978	0.000 004
81 ← 82	76.667 391	−0.000 104	81 ← 82	76.384 368	−0.000 008
82 ← 83			82 ← 83	76.283 302	−0.000 022
83 ← 84			83 ← 84	76.183 063	0.000 246
84 ← 85			84 ← 85	76.082 829	−0.000 023
85 ← 86			85 ← 86	75.983 637	0.000 208
88 ← 89			88 ← 89	75.688 593	0.000 206
89 ← 90			89 ← 90	75.591 188	0.000 077
$(3\nu_7^3)^{3f} \leftarrow (2\nu_7^2)^{2e}, Q\text{-Zweig}$			$(3\nu_7^3)^{3e} \leftarrow (2\nu_7^2)^{2f}, Q\text{-Zweig}$		
8 ← 8	86.831 891	0.000 012	8 ← 8	86.831 891	0.000 066
9 ← 9	86.838 676	−0.000 085	9 ← 9	86.838 676	−0.000 001
10 ← 10	86.846 414	0.000 001	10 ← 10	86.846 414	0.000 128
11 ← 11	86.854 774	−0.000 060	11 ← 11	86.854 774	0.000 123

12 ← 12	86.863 756	−0.000 271
13 ← 13	86.873 854	−0.000 138
14 ← 14	86.884 502	−0.000 230
15 ← 15	86.896 188	−0.000 061
19 ← 19	86.950 399	0.000 280
20 ← 20	86.965 664	0.000 115
21 ← 21	86.981 829	0.000 060
22 ← 22	86.998 670	−0.000 112
23 ← 23	87.016 561	−0.000 030
24 ← 24		
25 ← 25	87.054 516	−0.000 093
26 ← 26	87.074 750	−0.000 075
27 ← 27	87.095 786	−0.000 064
28 ← 28	87.117 642	−0.000 046
30 ← 30	87.163 940	0.000 122
31 ← 31	87.188 253	0.000 136
32 ← 32	87.213 267	0.000 021
33 ← 33	87.238 951	−0.000 257
34 ← 34	87.265 854	−0.000 153
35 ← 35	87.293 662	0.000 014
36 ← 36	87.322 038	−0.000 099
37 ← 37	87.351 447	−0.000 030
38 ← 38		
39 ← 39		
41 ← 41	87.477 578	0.000 130
42 ← 42	87.511 163	0.000 044
43 ← 43	87.545 630	−0.000 040
44 ← 44	87.581 074	−0.000 033
45 ← 45	87.617 641	0.000 205
46 ← 46	87.654 763	0.000 103
47 ← 47	87.692 719	−0.000 065
48 ← 48		
49 ← 49		
50 ← 50	87.812 657	0.000 048
51 ← 51	87.854 572	0.000 190
52 ← 52	87.897 121	0.000 042
53 ← 53	87.940 207	−0.000 496 *
54 ← 54	87.985 381	0.000 123
55 ← 55	88.030 725	−0.000 022
56 ← 56	88.076 986	−0.000 189
57 ← 57	88.124 285	−0.000 260
58 ← 58	88.172 985	0.000 126
59 ← 59	88.221 956	−0.000 163
60 ← 60	88.272 080	−0.000 250
61 ← 61	88.323 309	−0.000 183
62 ← 62	88.375 552	−0.000 055
63 ← 63	88.428 640	−0.000 038
64 ← 64	88.482 591	−0.000 114
65 ← 65	88.537 894	0.000 206
66 ← 66	88.593 704	0.000 074
67 ← 67	88.650 336	−0.000 193
68 ← 68	88.708 283	−0.000 104
69 ← 69	88.767 020	−0.000 182
70 ← 70	88.827 128	0.000 154
71 ← 71	88.887 671	−0.000 031
72 ← 72	88.949 240	−0.000 146
73 ← 73	89.012 028	0.000 006
74 ← 74	89.075 739	0.000 129
75 ← 75	89.140 109	−0.000 039

12 ← 12	86.863 756	−0.000 015
13 ← 13	86.873 854	0.000 211
14 ← 14	86.884 502	0.000 237
15 ← 15		
19 ← 19		
20 ← 20	86.963 636	−0.000 017
21 ← 21	86.979 433	−0.000 036
22 ← 22	86.996 050	0.000 033
23 ← 23	87.013 132	−0.000 160
24 ← 24	87.031 386	0.000 094
25 ← 25	87.050 122	0.000 109
26 ← 26	87.069 311	−0.000 139
27 ← 27	87.089 508	−0.000 093
28 ← 28	87.110 435	−0.000 025
30 ← 30	87.154 240	−0.000 047
31 ← 31	87.177 249	0.000 004
32 ← 32	87.200 905	0.000 012
33 ← 33	87.225 140	−0.000 085
34 ← 34	87.250 275	0.000 038
35 ← 35	87.276 127	0.000 206
36 ← 36	87.302 264	−0.000 008
37 ← 37	87.329 354	0.000 071
38 ← 38	87.357 018	0.000 069
39 ← 39	87.385 273	0.000 011
41 ← 41		
42 ← 42	87.473 854	−0.000 154
43 ← 43	87.504 771	−0.000 062
44 ← 44	87.536 280	0.000 014
45 ← 45	87.568 428	0.000 129
46 ← 46	87.600 824	−0.000 097
47 ← 47	87.634 120	−0.000 003
48 ← 48	87.667 795	−0.000 101
49 ← 49	87.702 183	−0.000 047
50 ← 50	87.737 096	−0.000 017
51 ← 51		
52 ← 52		
53 ← 53		
54 ← 54		
55 ← 55	87.919 448	0.000 070
56 ← 56	87.957 223	−0.000 093
57 ← 57	87.995 733	0.000 015
58 ← 58	88.034 721	0.000 148
59 ← 59	88.073 980	0.000 116
60 ← 60		
61 ← 61	88.153 518	−0.000 183
62 ← 62	88.194 232	0.000 015
63 ← 63	88.235 115	0.000 005
64 ← 64	88.276 366	0.000 000
65 ← 65	88.317 816	−0.000 151
66 ← 66	88.359 804	−0.000 094
67 ← 67	88.402 407	0.000 264
68 ← 68	88.444 696	0.000 012
69 ← 69	88.487 233	−0.000 272
70 ← 70	88.530 693	0.000 104
71 ← 71	88.573 731	−0.000 188
72 ← 72	88.617 505	0.000 027
73 ← 73	88.661 563	0.000 315 *
74 ← 74	88.705 234	0.000 020
75 ← 75	88.749 316	−0.000 042

76 ← 76	89.205 824	0.000 190	76 ← 76	88.793 911	0.000 247
77 ← 77	89.271 987	−0.000 077	77 ← 77		
$(3\nu_7^3)^{3e} \leftarrow (2\nu_7^2)^{2e}, R\text{-Zweig}$			$(3\nu_7^3)^{3f} \leftarrow (2\nu_7^2)^{2f}, R\text{-Zweig}$		
9 ← 8	88.241 085	−0.000 197	9 ← 8	88.241 085	−0.000 143
10 ← 9	88.404 713	−0.000 042	10 ← 9	88.404 713	0.000 041
11 ← 10	88.568 986	−0.000 008	11 ← 10	88.568 986	0.000 116
12 ← 11	88.733 870	−0.000 130	12 ← 11	88.733 870	0.000 050
22 ← 21	90.426 412	−0.000 083	22 ← 21		
23 ← 22	90.600 115	0.000 092	23 ← 22		
24 ← 23	90.774 215	−0.000 121	24 ← 23		
25 ← 24	90.949 801	0.000 364 *	25 ← 24	90.945 950	0.000 199
26 ← 25	91.125 338	0.000 012	26 ← 25	91.121 240	0.000 229
27 ← 26	91.302 107	0.000 099	27 ← 26	91.296 928	−0.000 058
28 ← 27	91.479 527	0.000 043	28 ← 27	91.473 546	−0.000 128
29 ← 28	91.657 799	0.000 044	29 ← 28	91.651 075	0.000 005
30 ← 29	91.836 916	0.000 091	30 ← 29	91.829 189	0.000 016
31 ← 30	92.016 582	−0.000 113	31 ← 30		
34 ← 33	92.561 079	−0.000 050	34 ← 33		
35 ← 34	92.744 185	−0.000 037	35 ← 34		
36 ← 35	92.927 696	−0.000 430 *	36 ← 35	92.912 365	−0.000 042
37 ← 36	93.112 910	0.000 068 *	37 ← 36	93.095 556	0.000 208
38 ← 37	93.298 751	0.000 379 *	38 ← 37	93.279 006	0.000 042
39 ← 38	93.484 465	−0.000 252	39 ← 38	93.463 030	−0.000 223
40 ← 39	93.671 930	0.000 050	40 ← 39	93.648 196	−0.000 014
41 ← 40	93.859 551	−0.000 309	41 ← 40	93.833 976	0.000 144
42 ← 41	94.048 531	−0.000 127	42 ← 41	94.020 427	0.000 314
43 ← 42	94.238 308	0.000 032	43 ← 42	94.207 173	0.000 122
44 ← 43	94.429 183	0.000 469 *	44 ← 43	94.394 511	−0.000 129
45 ← 44	94.619 943	−0.000 027	45 ← 44	94.582 374	−0.000 503 *
46 ← 45	94.812 110	0.000 064	46 ← 45	94.771 644	−0.000 115 *
47 ← 46	95.005 001	0.000 061	47 ← 46	94.960 865	−0.000 415 *
48 ← 47	95.198 647	−0.000 003	48 ← 47	95.151 275	−0.000 161
49 ← 48	95.393 047	−0.000 129	49 ← 48	95.342 259	0.000 034
50 ← 49	95.588 443	−0.000 071	50 ← 49		
51 ← 50	95.784 805	0.000 142	51 ← 50	95.725 929	0.000 249
52 ← 51	95.981 687	0.000 068	52 ← 51	95.918 621	0.000 282
53 ← 52			53 ← 52	96.111 687	0.000 074
54 ← 53	96.377 918	−0.000 020	54 ← 53	96.305 804	0.000 305
55 ← 54	96.577 243	−0.000 048 *	55 ← 54	96.500 035	0.000 043
56 ← 55	96.776 967	−0.000 465 *	56 ← 55	96.694 906	−0.000 183
57 ← 56	96.978 490	0.000 134	57 ← 56	96.890 586	−0.000 200
58 ← 57			58 ← 57	97.087 057	−0.000 021
59 ← 58	97.382 321	−0.000 202	59 ← 58	97.283 829	−0.000 133
60 ← 59	97.585 552	−0.000 199	60 ← 59	97.481 579	0.000 144
61 ← 60	97.789 665	−0.000 064	61 ← 60	97.679 595	0.000 103
62 ← 61			62 ← 61	97.878 541	0.000 410 *
63 ← 62			63 ← 62	98.077 317	−0.000 029
64 ← 63			64 ← 63	98.277 235	0.000 099
66 ← 65			66 ← 65	98.678 355	−0.000 068
68 ← 67			68 ← 67	99.081 823	−0.000 141
69 ← 68			69 ← 68	99.284 771	0.000 199
70 ← 69			70 ← 69	99.487 344	−0.000 390 *
71 ← 70			71 ← 70	99.691 408	−0.000 039
72 ← 71			72 ← 71	99.895 448	−0.000 260
73 ← 72			73 ← 72	100.100 761	0.000 247
74 ← 73			74 ← 73	100.305 858	−0.000 004
76 ← 75			76 ← 75	100.718 338	0.000 163
78 ← 77			78 ← 77	101.132 647	0.000 024

79 \leftarrow 78			79 \leftarrow 78	101.340 810	0.000 167
80 \leftarrow 79			80 \leftarrow 79	101.549 190	0.000 001
$(4\nu_7^2)^{2e} \leftarrow (3\nu_7^1)^{1e}, P\text{-Zweig}$			$(4\nu_7^2)^{2f} \leftarrow (3\nu_7^1)^{1f}, P\text{-Zweig}$		
11 \leftarrow 12			11 \leftarrow 12	88.076 986	-0.000 247
12 \leftarrow 13			12 \leftarrow 13	87.925 593	-0.000 135
13 \leftarrow 14			13 \leftarrow 14	87.774 919	0.000 255
14 \leftarrow 15			14 \leftarrow 15	87.624 081	0.000 041
15 \leftarrow 16			15 \leftarrow 16	87.473 854	-0.000 003
16 \leftarrow 17			16 \leftarrow 17	87.324 374	0.000 259
17 \leftarrow 18			17 \leftarrow 18	87.174 968	0.000 154
18 \leftarrow 19			18 \leftarrow 19	87.025 832	-0.000 123
19 \leftarrow 20	86.984 654	0.000 100	19 \leftarrow 20		
20 \leftarrow 21	86.846 414	-0.000 062	20 \leftarrow 21		
21 \leftarrow 22	86.709 188	0.000 035	21 \leftarrow 22		
22 \leftarrow 23			22 \leftarrow 23	86.435 026	0.000 082
23 \leftarrow 24			23 \leftarrow 24	86.288 354	0.000 054
24 \leftarrow 25			24 \leftarrow 25	86.141 953	-0.000 148
25 \leftarrow 26	86.166 593	-0.000 373 *	25 \leftarrow 26	85.996 168	-0.000 179
26 \leftarrow 27	86.033 568	0.000 487 *	26 \leftarrow 27	85.850 884	-0.000 156
27 \leftarrow 28	85.900 133	0.000 320 *	27 \leftarrow 28	85.706 559	0.000 379 *
28 \leftarrow 29	85.766 909	-0.000 229	28 \leftarrow 29	85.561 879	0.000 112
29 \leftarrow 30	85.635 079	0.000 048	29 \leftarrow 30	85.417 838	0.000 035
30 \leftarrow 31	85.503 437	-0.000 032	30 \leftarrow 31	85.274 625	0.000 336 *
31 \leftarrow 32	85.372 434	0.000 007	31 \leftarrow 32	85.131 483	0.000 257
32 \leftarrow 33	85.242 156	0.000 274	32 \leftarrow 33	84.988 572	-0.000 043
33 \leftarrow 34	85.111 558	-0.000 253	33 \leftarrow 34	84.846 529	0.000 072
34 \leftarrow 35	84.982 040	-0.000 151	34 \leftarrow 35		
36 \leftarrow 37	84.724 110	-0.000 106	36 \leftarrow 37	84.422 646	-0.000 070
37 \leftarrow 38	84.595 842	0.000 022	37 \leftarrow 38	84.282 481	0.000 096
38 \leftarrow 39	84.467 603	-0.000 189	38 \leftarrow 39		
39 \leftarrow 40	84.340 174	0.000 060	39 \leftarrow 40		
40 \leftarrow 41	84.212 643	-0.000 127	40 \leftarrow 41	83.864 254	0.000 089
41 \leftarrow 42	84.085 932	0.000 191	41 \leftarrow 42	83.725 646	-0.000 042
42 \leftarrow 43			42 \leftarrow 43	83.587 732	0.000 052
43 \leftarrow 44	83.832 341	-0.000 237	43 \leftarrow 44	83.450 313	0.000 169
44 \leftarrow 45	83.706 499	0.000 083	44 \leftarrow 45	83.312 960	-0.000 120
45 \leftarrow 46	83.580 434	-0.000 085	45 \leftarrow 46	83.176 863	0.000 371 *
46 \leftarrow 47	83.454 810	-0.000 066	46 \leftarrow 47	83.040 621	0.000 238
47 \leftarrow 48	83.329 518	0.000 039	47 \leftarrow 48	82.904 476	-0.000 278
48 \leftarrow 49	83.204 388	0.000 069	48 \leftarrow 49	82.769 653	0.000 043
49 \leftarrow 50	83.079 446	0.000 057	49 \leftarrow 50	82.635 203	0.000 251
50 \leftarrow 51	82.954 757	0.000 073	50 \leftarrow 51	82.500 633	-0.000 151
51 \leftarrow 52	82.830 316	0.000 118	51 \leftarrow 52	82.367 325	0.000 216
52 \leftarrow 53	82.705 971	0.000 045	52 \leftarrow 53	82.233 751	-0.000 179
53 \leftarrow 54			53 \leftarrow 54	82.101 125	-0.000 126
54 \leftarrow 55			54 \leftarrow 55	81.969 054	-0.000 021
55 \leftarrow 56			55 \leftarrow 56	81.837 532	0.000 126
57 \leftarrow 58	82.087 785	0.000 099	57 \leftarrow 58	81.575 515	-0.000 089
58 \leftarrow 59	81.964 780	0.000 132	58 \leftarrow 59	81.445 261	-0.000 218
59 \leftarrow 60	81.841 890	0.000 078	59 \leftarrow 60	81.315 683	-0.000 192
60 \leftarrow 61	81.719 266	0.000 088	60 \leftarrow 61		
61 \leftarrow 62	81.596 992	0.000 246	61 \leftarrow 62		
64 \leftarrow 65	81.230 845	0.000 171	64 \leftarrow 65		
65 \leftarrow 66	81.108 987	-0.000 076	65 \leftarrow 66		
68 \leftarrow 69	80.745 339	-0.000 164	68 \leftarrow 69		
69 \leftarrow 70	80.624 658	-0.000 093	69 \leftarrow 70		
70 \leftarrow 71	80.504 599	0.000 375 *	70 \leftarrow 71		
71 \leftarrow 72	80.384 163	0.000 238 *	71 \leftarrow 72		

	72 \leftarrow 73	80.263 823	-0.000 039		72 \leftarrow 73	
	73 \leftarrow 74	80.144 129	0.000 090		73 \leftarrow 74	
$(4\nu_7^2)^{2f} \leftarrow (3\nu_7^1)^{1e}, Q\text{-Zweig}$	26 \leftarrow 26	90.272 810	-0.000 145	$(4\nu_7^2)^{2e} \leftarrow (3\nu_7^1)^{1f}, Q\text{-Zweig}$	26 \leftarrow 26	
	27 \leftarrow 27	90.299 382	0.000 056		27 \leftarrow 27	
	28 \leftarrow 28	90.326 617	-0.000 049		28 \leftarrow 28	
	30 \leftarrow 30	90.384 111	-0.000 138		30 \leftarrow 30	
	31 \leftarrow 31	90.414 497	0.000 008		31 \leftarrow 31	
	32 \leftarrow 32	90.445 595	-0.000 097		32 \leftarrow 32	
	33 \leftarrow 33	90.477 931	0.000 073		33 \leftarrow 33	
	34 \leftarrow 34	90.511 160	0.000 176		34 \leftarrow 34	
	35 \leftarrow 35	90.545 017	-0.000 051		35 \leftarrow 35	
	36 \leftarrow 36	90.579 960	-0.000 150		36 \leftarrow 36	
	37 \leftarrow 37	90.616 038	-0.000 068		37 \leftarrow 37	
	38 \leftarrow 38	90.652 816	-0.000 238		38 \leftarrow 38	
	39 \leftarrow 39	90.690 929	-0.000 023		39 \leftarrow 39	
	40 \leftarrow 40	90.729 777	-0.000 020		40 \leftarrow 40	
	41 \leftarrow 41	90.769 604	0.000 018		41 \leftarrow 41	
	42 \leftarrow 42	90.810 378	0.000 061		42 \leftarrow 42	
	43 \leftarrow 43	90.852 003	0.000 017		43 \leftarrow 43	
	44 \leftarrow 44	90.894 709	0.000 119		44 \leftarrow 44	
	45 \leftarrow 45	90.938 375	0.000 251		45 \leftarrow 45	
	46 \leftarrow 46	90.982 511	-0.000 075		46 \leftarrow 46	
	47 \leftarrow 47	91.028 035	0.000 065		47 \leftarrow 47	
	48 \leftarrow 48	91.074 013	-0.000 260		48 \leftarrow 48	
	49 \leftarrow 49	91.121 240	-0.000 250		49 \leftarrow 49	
	50 \leftarrow 50	91.169 571	-0.000 044		50 \leftarrow 50	
	52 \leftarrow 52	91.268 413	-0.000 156		52 \leftarrow 52	
	53 \leftarrow 53	91.319 527	0.000 139		53 \leftarrow 53	
	54 \leftarrow 54	91.371 003	-0.000 088		54 \leftarrow 54	
	55 \leftarrow 55	91.423 627	-0.000 047		55 \leftarrow 55	
	56 \leftarrow 56	91.477 372	0.000 244		56 \leftarrow 56	
	57 \leftarrow 57	91.531 595	0.000 148		57 \leftarrow 57	
	58 \leftarrow 58	91.586 880	0.000 256		58 \leftarrow 58	
	59 \leftarrow 59	91.642 654	0.000 005		59 \leftarrow 59	
	74 \leftarrow 74	92.578 306	-0.000 229		74 \leftarrow 74	
	75 \leftarrow 75	92.647 058	0.000 243		75 \leftarrow 75	
	76 \leftarrow 76	92.715 640	-0.000 126		76 \leftarrow 76	
	77 \leftarrow 77	92.785 237	-0.000 142		77 \leftarrow 77	
	78 \leftarrow 78	92.855 522	-0.000 119		78 \leftarrow 78	
$(4\nu_7^2)^{2e} \leftarrow (3\nu_7^1)^{1e}, R\text{-Zweig}$	15 \leftarrow 14			$(4\nu_7^2)^{2f} \leftarrow (3\nu_7^1)^{1f}, R\text{-Zweig}$	15 \leftarrow 14	92.333 697 -0.000 079
	16 \leftarrow 15				16 \leftarrow 15	92.497 578 0.000 013
	17 \leftarrow 16				17 \leftarrow 16	92.661 629 -0.000 164
	18 \leftarrow 17				18 \leftarrow 17	92.826 337 -0.000 123
	20 \leftarrow 19				20 \leftarrow 19	93.157 396 0.000 283
	21 \leftarrow 20				21 \leftarrow 20	93.323 275 0.000 176
	22 \leftarrow 21				22 \leftarrow 21	93.489 372 -0.000 154
	23 \leftarrow 22				23 \leftarrow 22	93.656 640 0.000 247
	24 \leftarrow 23	93.956 703	-0.000 052		24 \leftarrow 23	93.823 546 -0.000 155
	25 \leftarrow 24	94.134 697	0.000 020		25 \leftarrow 24	93.991 526 0.000 075
	26 \leftarrow 25	94.313 313	0.000 073		26 \leftarrow 25	
	27 \leftarrow 26	94.492 659	0.000 241		27 \leftarrow 26	
	28 \leftarrow 27	94.672 096	-0.000 093		28 \leftarrow 27	
	30 \leftarrow 29	95.033 492	0.000 081		30 \leftarrow 29	
	31 \leftarrow 30	95.214 752	-0.000 063		31 \leftarrow 30	
	32 \leftarrow 31	95.396 645	-0.000 069		32 \leftarrow 31	

33 ← 32	95.579 100	0.000 013	33 ← 32		
34 ← 33			34 ← 33	95.521 291	0.000 108
35 ← 34			35 ← 34	95.693 551	0.000 163
36 ← 35			36 ← 35	95.866 058	0.000 013
37 ← 36			37 ← 36	96.039 042	−0.000 112
38 ← 37	96.497 319	0.000 023	38 ← 37	96.212 684	−0.000 033
39 ← 38	96.682 037	−0.000 030	39 ← 38		
40 ← 39	96.867 009	−0.000 162	40 ← 39	96.561 308	0.000 098
41 ← 40	97.052 367	−0.000 227	41 ← 40	96.736 236	0.000 092
42 ← 41	97.238 329	0.000 008	42 ← 41	96.911 598	0.000 060
43 ← 42	97.424 302	−0.000 037	43 ← 42		
44 ← 43	97.610 699	0.000 063	44 ← 43		
45 ← 44	97.797 180	−0.000 020	45 ← 44		
46 ← 45	97.984 083	0.000 062	46 ← 45		
47 ← 46	98.170 866	−0.000 226	47 ← 46		
48 ← 47	98.358 445	0.000 040	48 ← 47		
49 ← 48	98.545 867	−0.000 085	49 ← 48		
50 ← 49	98.733 724	−0.000 005	50 ← 49		
51 ← 50	98.921 757	0.000 026	51 ← 50		
52 ← 51	99.109 891	−0.000 062	52 ← 51		
53 ← 52	99.298 599	0.000 207	53 ← 52		
54 ← 53	99.487 344	0.000 298	54 ← 53		
55 ← 54	99.675 961	0.000 047	55 ← 54		
56 ← 55	99.865 080	0.000 087	56 ← 55	99.416 401	−0.000 257
57 ← 56	100.054 513	0.000 231	57 ← 56	99.599 200	−0.000 048
58 ← 57	100.243 879	0.000 096	58 ← 57	99.782 493	0.000 152
59 ← 58	100.433 510	0.000 016	59 ← 58	99.965 896	−0.000 045
60 ← 59	100.623 546	0.000 130	60 ← 59	100.150 022	−0.000 030
61 ← 60	100.813 564	0.000 014	61 ← 60		
62 ← 61	101.003 878	−0.000 020	62 ← 61		
63 ← 62	101.194 820	0.000 360 *	63 ← 62	100.705 264	−0.000 226
64 ← 63	101.385 460	0.000 222	64 ← 63	100.891 787	0.000 103
65 ← 64	101.576 190	−0.000 046	65 ← 64	101.078 781	0.000 373 *
66 ← 65			66 ← 65	101.265 902	0.000 236
67 ← 66	101.958 864	−0.000 033	67 ← 66		
68 ← 67	102.150 789	0.000 222	68 ← 67		
69 ← 68	102.342 382	−0.000 086	69 ← 68		
70 ← 69	102.534 260	−0.000 345	70 ← 69		
71 ← 70	102.727 163	0.000 182	71 ← 70		
$(4\nu_7^4)^{4e} \leftarrow (3\nu_7^3)^{3e}, P\text{-Zweig}$			$(4\nu_7^4)^{4f} \leftarrow (3\nu_7^3)^{3f}, P\text{-Zweig}$		
17 ← 18	86.718 544	0.000 174	17 ← 18	86.718 544	0.000 192
18 ← 19	86.574 974	0.000 039	18 ← 19	86.574 974	0.000 063
19 ← 20	86.432 226	−0.000 007	19 ← 20	86.432 226	0.000 026
20 ← 21	86.290 382	0.000 119	20 ← 21	86.290 382	0.000 162
21 ← 22	86.149 021	−0.000 005	21 ← 22	86.149 021	0.000 052
22 ← 23	86.008 439	−0.000 083	22 ← 23	86.008 439	−0.000 008
24 ← 25	85.729 799	0.000 088	24 ← 25	85.729 799	0.000 210
25 ← 26	85.591 263	−0.000 142	25 ← 26	85.591 263	0.000 012
26 ← 27	85.453 687	−0.000 145	26 ← 27	85.453 687	0.000 047
27 ← 28	85.316 974	−0.000 019	27 ← 28	85.316 974	0.000 219
40 ← 41	83.604 863	−0.000 116	40 ← 41	83.602 750	0.000 006
41 ← 42	83.478 357	−0.000 095	41 ← 42	83.475 804	−0.000 076
42 ← 43	83.352 552	−0.000 115	42 ← 43	83.349 322	−0.000 394 *
43 ← 44	83.227 609	−0.000 018	43 ← 44	83.224 169	−0.000 083
44 ← 45	83.103 470	0.000 140	44 ← 45	83.099 552	0.000 067
45 ← 46	82.979 699	−0.000 081	45 ← 46	82.975 522	0.000 112
46 ← 47	82.856 863	−0.000 115	46 ← 47	82.851 931	−0.000 096
47 ← 48			47 ← 48	82.729 253	−0.000 077

48 ← 49	82.613 600	−0.000 020	48 ← 49	82.607 057	−0.000 261
49 ← 50	82.493 070	0.000 001	49 ← 50	82.485 966	−0.000 022
50 ← 51	82.373 096	−0.000 175	50 ← 51	82.365 134	−0.000 200
51 ← 52	82.254 177	−0.000 052	51 ← 52	82.245 202	−0.000 153
52 ← 53	82.136 038	0.000 095	52 ← 53	82.126 120	0.000 074
53 ← 54	82.018 369	−0.000 048	53 ← 54	82.007 395	−0.000 008
54 ← 55	81.901 612	−0.000 039	54 ← 55	81.889 365	−0.000 057
55 ← 56	81.785 682	0.000 035	55 ← 56	81.772 179	0.000 079
56 ← 57			56 ← 57	81.655 446	0.000 015
57 ← 58	81.556 012	0.000 077	57 ← 58		
58 ← 59	81.442 291	0.000 061	58 ← 59	81.424 008	−0.000 031
59 ← 60	81.329 409	0.000 116	59 ← 60	81.309 526	0.000 220
60 ← 61	81.217 076	−0.000 052	60 ← 61	81.195 201	−0.000 008
61 ← 62	81.105 661	−0.000 073	61 ← 62	81.081 450	−0.000 293
62 ← 63	80.994 898	−0.000 216	62 ← 63	80.968 846	−0.000 057
63 ← 64			63 ← 64	80.856 718	0.000 033
64 ← 65			64 ← 65	80.745 339	0.000 256
65 ← 66			65 ← 66	80.634 005	−0.000 086
67 ← 68			67 ← 68	80.413 906	−0.000 016
68 ← 69	80.347 605	−0.000 058	68 ← 69	80.304 407	−0.000 326
69 ← 70	80.242 606	0.000 142	69 ← 70	80.196 049	−0.000 085
70 ← 71	80.138 142	0.000 106	70 ← 71	80.087 879	−0.000 240
71 ← 72	80.034 329	−0.000 047	71 ← 72		
72 ← 73	79.931 364	−0.000 117	72 ← 73		
73 ← 74	79.829 233	−0.000 113	73 ← 74		
74 ← 75			74 ← 75	79.661 702	−0.000 100
75 ← 76			75 ← 76	79.556 456	−0.000 174
76 ← 77			76 ← 77	79.452 100	0.000 088
78 ← 79			78 ← 79	79.244 595	0.000 185
79 ← 80			79 ← 80	79.141 585	0.000 168
80 ← 81			80 ← 81	79.038 838	−0.000 118
81 ← 82			81 ← 82	78.937 084	0.000 062
82 ← 83			82 ← 83	78.835 800	0.000 191
83 ← 84			83 ← 84	78.734 607	−0.000 106
84 ← 85			84 ← 85	78.634 057	−0.000 272
$(4\nu_7^A)^{4f} \leftarrow (3\nu_7^3)^{3e}, Q\text{-Zweig}$			$(4\nu_7^A)^{4e} \leftarrow (3\nu_7^3)^{3f}, Q\text{-Zweig}$		
13 ← 13	89.491 823	0.000 065	13 ← 13	89.491 823	0.000 068
14 ← 14	89.501 867	−0.000 100	14 ← 14	89.501 867	−0.000 096
15 ← 15	89.513 360	0.000 456 *	15 ← 15	89.513 360	0.000 462 *
16 ← 16	89.524 503	−0.000 066	16 ← 16	89.524 503	−0.000 057
17 ← 17	89.536 931	−0.000 030	17 ← 17	89.536 931	−0.000 017
18 ← 18	89.550 084	0.000 004	18 ← 18	89.550 084	0.000 022
19 ← 19	89.563 859	−0.000 067	19 ← 19	89.563 859	−0.000 042
20 ← 20	89.578 539	0.000 040	20 ← 20	89.578 539	0.000 074
21 ← 21	89.593 599	−0.000 198	21 ← 21	89.593 599	−0.000 153
22 ← 22	89.609 788	−0.000 034	22 ← 22	89.609 788	0.000 026
23 ← 23	89.626 435	−0.000 137	23 ← 23	89.626 435	−0.000 060
24 ← 24	89.644 019	−0.000 029	24 ← 24	89.644 019	0.000 071
25 ← 25	89.662 109	−0.000 140	25 ← 25	89.662 109	−0.000 013
26 ← 26	89.681 038	−0.000 138	26 ← 26	89.681 038	0.000 023
27 ← 27	89.700 668	−0.000 160	27 ← 27	89.700 668	0.000 042
28 ← 28	89.721 155	−0.000 050	28 ← 28	89.721 155	0.000 202
29 ← 29	89.742 245	−0.000 062	29 ← 29	89.742 245	0.000 248
30 ← 30	89.763 878	−0.000 256	30 ← 30	89.763 878	0.000 124
31 ← 31	89.786 442	−0.000 245	31 ← 31	89.786 442	0.000 219
32 ← 32	89.809 705	−0.000 260	32 ← 32	89.809 705	0.000 301
49 ← 49	90.317 472	0.000 073	49 ← 49	90.309 715	−0.000 114
50 ← 50	90.354 148	0.000 246	50 ← 50	90.345 359	0.000 033

51 ← 51	90.391 324	0.000 165	51 ← 51		
52 ← 52	90.429 080	−0.000 095	52 ← 52	90.418 191	−0.000 053
53 ← 53	90.467 965	0.000 013	53 ← 53	90.455 718	0.000 066
54 ← 54	90.507 496	0.000 000	54 ← 54	90.493 884	0.000 200
55 ← 55	90.547 781	−0.000 030	55 ← 55	90.532 142	−0.000 190
56 ← 56	90.588 749	−0.000 152	56 ← 56	90.571 552	−0.000 037
57 ← 57	90.630 821	0.000 049	57 ← 57	90.611 529	0.000 083
58 ← 58	90.673 400	−0.000 029	58 ← 58		
59 ← 59	90.716 830	−0.000 047	59 ← 59	90.692 902	−0.000 022
60 ← 60	90.761 208	0.000 085	60 ← 60	90.734 310	−0.000 217
61 ← 61	90.806 225	0.000 053	61 ← 61	90.776 588	−0.000 104
62 ← 62	90.852 003	−0.000 030	62 ← 62	90.819 631	0.000 224
63 ← 63	90.898 801	0.000 091	63 ← 63	90.862 639	−0.000 023
64 ← 64	90.945 950	−0.000 263	64 ← 64	90.906 377	−0.000 068
65 ← 65	90.995 096	0.000 549 *	65 ← 65		
66 ← 66	91.043 778	0.000 057	66 ← 66		
67 ← 67	91.093 534	−0.000 209	67 ← 67	91.040 953	0.000 124
68 ← 68	91.144 527	−0.000 094	68 ← 68	91.086 411	−0.000 178
69 ← 69	91.196 474	0.000 111	69 ← 69	91.132 938	0.000 132
70 ← 70	91.249 176	0.000 199	70 ← 70	91.179 404	−0.000 061
$(4\nu_7^4)^{4e} \leftarrow (3\nu_7^3)^{3e}, R\text{-Zweig}$			$(4\nu_7^4)^{4f} \leftarrow (3\nu_7^3)^{3f}, R\text{-Zweig}$		
6 ← 5	90.380 453	0.000 149	6 ← 5	90.380 453	0.000 149
7 ← 6	90.542 053	0.000 042	7 ← 6	90.542 053	0.000 042
8 ← 7	90.704 395	−0.000 049	8 ← 7	90.704 395	−0.000 049
9 ← 8	90.867 395	−0.000 210	9 ← 8	90.867 395	−0.000 210
10 ← 9	91.031 446	−0.000 046	10 ← 9	91.031 446	−0.000 046
11 ← 10	91.196 474	0.000 369 *	11 ← 10	91.196 474	0.000 370 *
12 ← 11	91.361 491	0.000 048	12 ← 11	91.361 491	0.000 049
13 ← 12	91.527 557	0.000 051	13 ← 12	91.527 557	0.000 053
14 ← 13	91.694 167	−0.000 126	14 ← 13	91.694 167	−0.000 123
15 ← 14	91.862 093	0.000 289	15 ← 14	91.862 093	0.000 293
16 ← 15	92.030 236	0.000 199	16 ← 15	92.030 236	0.000 205
17 ← 16	92.199 151	0.000 157	17 ← 16	92.199 151	0.000 166
21 ← 20	92.881 991	−0.000 040	21 ← 20	92.881 991	−0.000 008
22 ← 21	93.054 691	0.000 100	22 ← 21	93.054 691	0.000 143
23 ← 22	93.227 802	−0.000 067	23 ← 22	93.227 802	−0.000 011
41 ← 40	96.469 347	0.000 067	41 ← 40	96.467 482	0.000 082
42 ← 41	96.656 057	−0.000 083	42 ← 41	96.653 933	−0.000 037
43 ← 42	96.843 709	−0.000 004	43 ← 42		
44 ← 43	97.032 128	0.000 128	44 ← 43		
45 ← 44	97.221 210	0.000 208	45 ← 44		
46 ← 45	97.410 830	0.000 112	46 ← 45	97.406 985	−0.000 011
47 ← 46	97.601 107	−0.000 042	47 ← 46	97.596 930	0.000 006
48 ← 47	97.792 073	−0.000 222	48 ← 47	97.787 522	0.000 009
49 ← 48	97.984 083	−0.000 075	49 ← 48	97.978 674	−0.000 086
50 ← 49	98.176 823	0.000 086	50 ← 49	98.170 866	0.000 204
51 ← 50	98.369 932	−0.000 101	51 ← 50	98.363 213	−0.000 001
52 ← 51	98.563 922	−0.000 126	52 ← 51	98.556 515	0.000 103
53 ← 52	98.758 853	0.000 072	53 ← 52	98.750 119	−0.000 134
54 ← 53	98.954 491	0.000 257	54 ← 53	98.944 748	0.000 016
55 ← 54	99.150 273	−0.000 134	55 ← 54	99.139 957	0.000 113
56 ← 55	99.347 136	−0.000 164	56 ← 55	99.335 498	−0.000 088
57 ← 56			57 ← 56	99.531 969	0.000 016
58 ← 57	99.743 536	0.000 282	58 ← 57		
59 ← 58	99.942 295	−0.000 019	59 ← 58	99.926 395	−0.000 146
60 ← 59			60 ← 59	100.124 918	0.000 164
61 ← 60			61 ← 60	100.323 357	−0.000 215
63 ← 62	100.745 658	−0.000 134	63 ← 62		

	64 ← 63	100.948 316	−0.000 155		64 ← 63		
	65 ← 64	101.151 788	−0.000 085		65 ← 64		
	67 ← 66	101.560 955	0.000 111		67 ← 66		
	68 ← 67	101.766 654	0.000 244		68 ← 67		
	75 ← 74				75 ← 74	103.167 729	0.000 082
	76 ← 75				76 ← 75	103.374 812	−0.000 097
	77 ← 76				77 ← 76	103.582 666	−0.000 024
	78 ← 77				78 ← 77	103.790 811	−0.000 174
	79 ← 78				79 ← 78	103.999 891	0.000 103
$(5\nu_7^5)^{5e} \leftarrow (4\nu_7^4)^{4e}, P\text{-Zweig}$				$(5\nu_7^5)^{5f} \leftarrow (4\nu_7^4)^{4f}, P\text{-Zweig}$			
	21 ← 22	88.480 050	−0.000 016		21 ← 22	88.480 050	−0.000 015
	22 ← 23	88.338 140	−0.000 089		22 ← 23	88.338 140	−0.000 088
	23 ← 24	88.196 809	−0.000 286		23 ← 24	88.196 809	−0.000 284
	24 ← 25	88.056 885	0.000 221		24 ← 25	88.056 885	0.000 225
	25 ← 26	87.917 010	0.000 077		25 ← 26	87.917 010	0.000 081
	26 ← 27	87.777 834	−0.000 070		26 ← 27	87.777 834	−0.000 065
	27 ← 28	87.639 582	0.000 006		27 ← 28	87.639 582	0.000 014
	28 ← 29	87.502 344	0.000 396 *		28 ← 29	87.502 344	0.000 406 *
	29 ← 30	87.365 245	0.000 226		29 ← 30	87.365 245	0.000 239
	30 ← 31	87.228 587	−0.000 202		30 ← 31	87.228 587	−0.000 186
	31 ← 32	87.093 564	0.000 306		31 ← 32	87.093 564	0.000 327
	32 ← 33	86.958 578	0.000 153		32 ← 33	86.958 578	0.000 181
	33 ← 34	86.824 581	0.000 292		33 ← 34	86.824 581	0.000 327
	34 ← 35	86.690 512	−0.000 337		34 ← 35	86.690 512	−0.000 293
	35 ← 36	86.557 989	−0.000 116		35 ← 36	86.557 989	−0.000 061
	36 ← 37	86.425 984	−0.000 072		36 ← 37	86.425 984	−0.000 003
	42 ← 43	85.648 226	−0.000 094		42 ← 43	85.648 226	0.000 130
	43 ← 44	85.520 918	−0.000 198		43 ← 44	85.520 918	0.000 070
	44 ← 45	85.394 817	0.000 214		44 ← 45	85.394 817	0.000 534 *
	45 ← 46	85.268 655	−0.000 122		45 ← 46	85.268 655	0.000 258
	53 ← 54	84.286 688	−0.000 205		53 ← 54		
	54 ← 55	84.167 492	0.000 253		54 ← 55		
	55 ← 56	84.048 357	0.000 089		55 ← 56		
	56 ← 57	83.930 030	0.000 050		56 ← 57		
	57 ← 58	83.812 699	0.000 324 *		57 ← 58		
	58 ← 59	83.695 393	−0.000 060		58 ← 59		
	62 ← 63	83.234 551	−0.000 040		62 ← 63		
	63 ← 64	83.120 715	−0.000 368 *		63 ← 64		
	64 ← 65	83.008 491	0.000 234		64 ← 65		
	65 ← 66	82.896 104	−0.000 011		65 ← 66		
	66 ← 67	82.784 453	−0.000 204		66 ← 67		
	67 ← 68	82.673 907	0.000 024		67 ← 68		
	68 ← 69	82.563 657	−0.000 137		68 ← 69		
	69 ← 70	82.454 390	0.000 001		69 ← 70		
	70 ← 71	82.345 770	0.000 100		70 ← 71		
	72 ← 73	82.130 370	0.000 081		72 ← 73		
	73 ← 74	82.023 826	0.000 198		73 ← 74		
	74 ← 75	81.917 783	0.000 131		74 ← 75		
$(5\nu_7^5)^{5f} \leftarrow (4\nu_7^4)^{4e}, Q\text{-Zweig}$				$(5\nu_7^5)^{5e} \leftarrow (4\nu_7^4)^{4f}, Q\text{-Zweig}$			
	6 ← 6	91.793 570	0.000 144		6 ← 6	91.793 570	0.000 144
	7 ← 7	91.798 097	−0.000 251		7 ← 7	91.798 097	−0.000 251
	8 ← 8	91.804 067	0.000 094		8 ← 8	91.804 067	0.000 094
	9 ← 9	91.810 224	−0.000 076		9 ← 9	91.810 224	−0.000 076
	10 ← 10	91.817 582	0.000 253		10 ← 10	91.817 582	0.000 253
	11 ← 11	91.825 079	0.000 020		11 ← 11	91.825 079	0.000 020
	13 ← 13	91.842 638	0.000 014		13 ← 13	91.842 638	0.000 014
	14 ← 14	91.852 562	0.000 105		14 ← 14	91.852 562	0.000 105

16 ← 16	91.874 274	0.000 051	16 ← 16	91.874 274	0.000 051
17 ← 17	91.886 056	−0.000 099	17 ← 17	91.886 056	−0.000 098
18 ← 18	91.898 949	0.000 164	18 ← 18	91.898 949	0.000 164
19 ← 19	91.912 138	0.000 025	19 ← 19	91.912 138	0.000 025
20 ← 20	91.926 178	0.000 040	20 ← 20	91.926 178	0.000 040
22 ← 22	91.956 311	0.000 033	22 ← 22	91.956 311	0.000 034
23 ← 23	91.972 246	−0.000 145	23 ← 23	91.972 246	−0.000 144
24 ← 24	91.989 262	0.000 063	24 ← 24	91.989 262	0.000 065
25 ← 25	92.007 153	0.000 453 *	25 ← 25	92.007 153	0.000 456 *
26 ← 26	92.024 924	0.000 030	26 ← 26	92.024 924	0.000 034
27 ← 27	92.043 606	−0.000 175	27 ← 27	92.043 606	−0.000 169
28 ← 28	92.063 386	0.000 028	28 ← 28	92.063 386	0.000 036
29 ← 29	92.083 692	0.000 066	29 ← 29	92.083 692	0.000 077
30 ← 30	92.104 492	−0.000 091	30 ← 30	92.104 492	−0.000 077
31 ← 31	92.126 229	0.000 000	31 ← 31	92.126 229	0.000 018
32 ← 32	92.148 375	−0.000 187	32 ← 32	92.148 375	−0.000 163
33 ← 33	92.171 318	−0.000 264	33 ← 33	92.171 318	−0.000 234
34 ← 34	92.195 216	−0.000 071	34 ← 34	92.195 216	−0.000 033
35 ← 35	92.219 493	−0.000 184	35 ← 35	92.219 493	−0.000 135
36 ← 36	92.244 706	−0.000 044	36 ← 36	92.244 706	0.000 017
37 ← 37	92.270 486	−0.000 020	37 ← 37	92.270 486	0.000 056
38 ← 38	92.297 058	0.000 114	38 ← 38	92.297 058	0.000 209
39 ← 39	92.323 792	−0.000 270	39 ← 39	92.323 792	−0.000 153
40 ← 40	92.351 860	0.000 001	40 ← 40	92.351 860	0.000 145
42 ← 42	92.409 499	0.000 011	42 ← 42	92.409 499	0.000 226
43 ← 43	92.439 312	−0.000 005	43 ← 43	92.439 312	0.000 254
56 ← 56	92.888 371	0.000 061	56 ← 56	92.885 981	−0.000 014
57 ← 57	92.927 696	0.000 154	57 ← 57	92.925 228	0.000 371 *
58 ← 58	92.967 294	−0.000 151	58 ← 58	92.964 185	−0.000 154
59 ← 59			59 ← 59	93.004 102	−0.000 333 *
60 ← 60			60 ← 60	93.045 257	0.000 117
61 ← 61	93.091 312	0.000 122	61 ← 61		
62 ← 62	93.133 994	0.000 204	62 ← 62		
63 ← 63	93.176 983	−0.000 084	63 ← 63		
64 ← 64	93.221 156	0.000 130	64 ← 64		
65 ← 65	93.265 516	−0.000 153	65 ← 65		
66 ← 66	93.310 950	−0.000 048	66 ← 66		
67 ← 67	93.356 825	−0.000 194	67 ← 67		
68 ← 68	93.403 659	−0.000 075	68 ← 68		
69 ← 69	93.451 025	−0.000 124	69 ← 69		
70 ← 70	93.499 217	−0.000 053	70 ← 70		
71 ← 71	93.547 838	−0.000 263	71 ← 71		
72 ← 72	93.597 522	−0.000 127	72 ← 72		
73 ← 73	93.648 196	0.000 275	73 ← 73		
74 ← 74	93.698 796	−0.000 129	74 ← 74		
75 ← 75	93.750 490	−0.000 178	75 ← 75		
$(5\nu_7^5)^{5e} \leftarrow (4\nu_7^4)^{4e}, R\text{-Zweig}$			$(5\nu_7^5)^{5f} \leftarrow (4\nu_7^4)^{4f}, R\text{-Zweig}$		
6 ← 5	92.737 407	−0.000 013	6 ← 5	92.737 407	−0.000 013
7 ← 6	92.899 568	−0.000 102	7 ← 6	92.899 568	−0.000 102
8 ← 7	93.062 550	−0.000 070	8 ← 7	93.062 550	−0.000 070
10 ← 9	93.390 494	−0.000 124	10 ← 9	93.390 494	−0.000 124
11 ← 10	93.555 631	−0.000 035	11 ← 10	93.555 631	−0.000 035
12 ← 11	93.721 420	0.000 009	12 ← 11	93.721 420	0.000 009
13 ← 12	93.887 589	−0.000 265	13 ← 12	93.887 589	−0.000 265
17 ← 16	94.560 638	0.000 059	17 ← 16	94.560 638	0.000 059
18 ← 17	94.730 471	−0.000 024	18 ← 17	94.730 471	−0.000 024
19 ← 18	94.901 083	−0.000 021	19 ← 18	94.901 083	−0.000 020
20 ← 19	95.072 504	0.000 101	20 ← 19	95.072 504	0.000 101

21 ← 20	95.244 341	-0.000 052	21 ← 20	95.244 341	-0.000 052
22 ← 21	95.417 119	0.000 047	22 ← 21	95.417 119	0.000 047
23 ← 22	95.590 466	0.000 026	23 ← 22	95.590 466	0.000 027
24 ← 23	95.764 554	0.000 059	24 ← 23	95.764 554	0.000 061
25 ← 24	95.938 818	-0.000 417 *	25 ← 24	95.938 818	-0.000 415 *
26 ← 25	96.114 579	-0.000 082	26 ← 25	96.114 579	-0.000 079
27 ← 26	96.290 792	0.000 022	27 ← 26	96.290 792	0.000 026
28 ← 27	96.467 482	-0.000 080	28 ← 27	96.467 482	-0.000 075
29 ← 28	96.645 041	0.000 006	29 ← 28	96.645 041	0.000 013
30 ← 29	96.823 150	-0.000 039	30 ← 29	96.823 150	-0.000 029
31 ← 30	97.001 887	-0.000 134	31 ← 30	97.001 887	-0.000 121
32 ← 31	97.181 504	-0.000 027	32 ← 31	97.181 504	-0.000 010
33 ← 32	97.361 659	-0.000 057	33 ← 32	97.361 659	-0.000 036
34 ← 33	97.542 557	-0.000 020	34 ← 33	97.542 557	0.000 007
35 ← 34	97.723 768	-0.000 343 *	35 ← 34	97.723 768	-0.000 309
36 ← 35	97.906 223	-0.000 094	36 ← 35	97.906 223	-0.000 051
37 ← 36	98.089 166	-0.000 027	37 ← 36	98.089 166	0.000 026
38 ← 37	98.272 653	-0.000 085	38 ← 37	98.272 653	-0.000 019
39 ← 38	98.456 973	0.000 022	39 ← 38	98.456 973	0.000 103
40 ← 39	98.641 860	0.000 030	40 ← 39	98.641 860	0.000 129
41 ← 40	98.827 321	-0.000 053	41 ← 40	98.827 321	0.000 068
42 ← 41	99.013 693	0.000 112	42 ← 41	99.013 693	0.000 260
43 ← 42	99.200 518	0.000 069	43 ← 42	99.200 518	0.000 247
44 ← 43	99.388 013	0.000 035	44 ← 43	99.388 013	0.000 249
45 ← 44	99.576 057	-0.000 108	45 ← 44	99.576 057	0.000 149
61 ← 60	102.675 252	-0.000 240	61 ← 60	102.672 409	-0.000 264
62 ← 61	102.874 704	0.000 055	62 ← 61	102.871 662	0.000 208
63 ← 62	103.074 453	0.000 014	63 ← 62	103.070 729	-0.000 098
64 ← 63	103.275 082	0.000 220	64 ← 63	103.270 954	0.000 167
65 ← 64	103.475 947	0.000 031	65 ← 64	103.471 293	-0.000 036
66 ← 65			66 ← 65	103.672 617	0.000 168
67 ← 66	103.879 808	-0.000 105	67 ← 66	103.873 971	-0.000 171
68 ← 67	104.082 894	0.000 041	68 ← 67	104.076 592	0.000 190
69 ← 68	104.286 614	0.000 194	69 ← 68	104.279 262	0.000 039
70 ← 69	104.490 606	-0.000 007	70 ← 69	104.482 463	-0.000 138

Tabelle F.2 Zugeordnete a -Typ-Rotationsübergänge von NCCNO im Frequenzbereich zwischen 52 und 510 GHz.

$J' \leftarrow J''$	ν_{exp} MHz	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$ MHz	$J' \leftarrow J''$	ν_{exp} MHz	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$ MHz
Grund					
12 ← 11	55 462.968 3	-0.000 9			
13 ← 12	60 084.698 1	0.001 1			
14 ← 13	64 706.376 5	-0.003 7			
15 ← 14	69 328.011 2	-0.004 1			
16 ← 15	73 949.599 3	0.000 4			
17 ← 16	78 571.125 9	-0.001 6			
18 ← 17	83 192.603 5	0.005 7			
19 ← 18	87 814.004 0	-0.002 3			
20 ← 19	92 435.349 1	-0.000 4			
21 ← 20	97 056.621 7	-0.002 5			
22 ← 21	101 677.833 8	0.007 0			
23 ← 22	106 298.953 0	-0.001 0			
24 ← 23	110 919.994 8	-0.007 6			
25 ← 24	115 540.970 1	0.001 6			
35 ← 34	161 745.366 1	0.004 7			
36 ← 35	166 365.196 2	-0.003 4			

	37 ← 36	170 984.914 7	-0.000 3				
	38 ← 37	175 604.492 4	-0.012 0				
	46 ← 45	212 556.282 4	0.001 5				
	47 ← 46	217 174.583 9	-0.002 0				
	48 ← 47	221 792.737 6	0.005 8				
	49 ← 48	226 410.722 1	0.007 0				
	105 ← 104	484 661.138 0	0.001 5				
	106 ← 105	489 264.650 0	-0.077 5				
	107 ← 106	493 867.877 0	-0.105 2				
	108 ← 107	498 471.103 0	0.204 8				
	109 ← 108	503 073.322 0	-0.150 7				
	110 ← 109	507 675.921 0	0.217 8				
$(\nu_7^1)^{1e}$				$(\nu_7^1)^{1f}$			
	12 ← 11	55 721.027 8	0.001 5		12 ← 11	56 399.123 8	0.000 9
	13 ← 12	60 364.235 7	0.003 1		13 ← 12	61 098.946 4	0.006 0
	14 ← 13	65 007.387 1	-0.000 8		14 ← 13	65 798.729 6	-0.001 3
	15 ← 14	69 650.485 5	-0.002 9		15 ← 14	70 498.490 6	-0.001 8
	16 ← 15	74 293.531 7	0.001 7		16 ← 15	75 198.226 6	0.004 3
	17 ← 16	78 936.509 3	0.000 3		17 ← 16	79 897.917 1	-0.001 2
	18 ← 17	83 579.426 7	0.005 4		18 ← 17	84 597.581 5	0.003 5
	19 ← 18	88 222.268 8	0.005 7		19 ← 18	89 297.197 1	-0.001 7
	20 ← 19	92 865.031 7	0.001 2		20 ← 19	93 996.779 2	0.001 0
	21 ← 20	97 507.720 9	0.001 3		21 ← 20	98 696.321 4	0.008 0
	22 ← 21	102 150.331 6	0.005 0		22 ← 21	103 395.794 9	-0.006 9
	23 ← 22	106 792.837 8	-0.009 6		23 ← 22	108 095.234 1	-0.006 4
	24 ← 23	111 435.274 6	-0.003 7		24 ← 23	112 794.627 0	0.000 3
	25 ← 24	116 077.616 0	0.000 7		25 ← 24	117 493.955 0	-0.002 4
	34 ← 33				34 ← 33	159 784.890 5	-0.009 7
	35 ← 34	162 494.960 7	-0.013 8		35 ← 34	164 483.500 8	0.009 0
	36 ← 35	167 136.028 1	0.003 5		36 ← 35	169 182.002 7	0.014 0
	37 ← 36	171 776.937 3	0.002 5		37 ← 36	173 880.387 6	0.000 7
	38 ← 37	176 417.712 3	0.011 3		38 ← 37	178 578.763 4	0.081 5 *
	45 ← 44				45 ← 44	211 463.462 6	-0.007 3
	46 ← 45	213 538.194 9	-0.003 5		46 ← 45	216 160.760 8	-0.008 5
	47 ← 46	218 177.499 9	0.000 1		47 ← 46	220 857.933 8	0.012 6
	48 ← 47	222 816.617 2	-0.002 5		48 ← 47	225 554.919 9	-0.000 1
	49 ← 48	227 455.551 4	-0.002 9		49 ← 48		
	104 ← 103				104 ← 103	488 139.710 0	0.088 9
	105 ← 104	486 829.710 0	0.079 9		105 ← 104	492 816.639 0	-0.311 1
	106 ← 105	491 451.935 0	-0.246 0		106 ← 105	497 493.751 0	-0.001 3
	107 ← 106	496 074.515 0	0.165 0		107 ← 106	502 169.945 0	-0.077 9
	108 ← 107	500 695.970 0	-0.164 0		108 ← 107	506 845.600 0	-0.157 1
	109 ← 108	505 317.544 0	0.013 9		109 ← 108		
$(2\nu_7^0)^{0e}$							
	12 ← 11	56 041.713 2	0.001 9				
	13 ← 12	60 712.024 8	0.004 9				
	14 ← 13	65 382.367 6	-0.001 1				
	15 ← 14	70 052.748 2	-0.012 4				
	16 ← 15	74 723.202 8	0.003 9				
	17 ← 16	79 393.685 8	-0.000 9				
	18 ← 17	84 064.234 6	0.007 6				
	19 ← 18	88 734.828 9	0.005 9				
	20 ← 19	93 405.479 8	0.002 0				
	21 ← 20	98 076.201 2	0.006 9				
	22 ← 21	102 746.972 1	-0.003 4				
	23 ← 22	107 417.819 5	-0.004 7				
	24 ← 23	112 088.740 0	-0.003 4				
	25 ← 24	116 759.736 9	0.001 3				
	35 ← 34	163 474.129 0	-0.024 7				

	36 ← 35	168 146.105 9	0.029 4				
	37 ← 36	172 818.038 9	-0.049 5				
	38 ← 37	177 490.210 1	0.021 5				
	45 ← 44	210 197.179 3	-0.003 9				
	46 ← 45	214 869.894 2	-0.001 7				
	47 ← 46	219 542.666 0	0.001 6				
	48 ← 47	224 215.484 7	0.002 6				
	49 ← 48	228 888.343 4	0.002 0				
	104 ← 103	485 597.910 0	0.000 6				
	105 ← 104	490 253.660 0	-0.283 3				
	106 ← 105	494 909.283 0	-0.153 8				
	107 ← 106	499 564.480 0	0.093 1				
	108 ← 107	504 219.026 0	0.235 3				
$(2\nu_7^2)^{2e}$				$(2\nu_7^2)^{2f}$			
	12 ← 11	56 060.441 3	0.000 7	12 ← 11	56 062.622 5	0.000 2	
	13 ← 12	60 731.476 7	0.005 1	13 ← 12	60 734.253 4	0.004 5	
	14 ← 13	65 402.342 0	0.001 0	14 ← 13	65 405.812 8	-0.000 7	
	15 ← 14	70 073.035 6	-0.000 9	15 ← 14	70 077.309 6	-0.001 7	
	16 ← 15	74 743.549 1	0.003 5	16 ← 15	74 748.740 9	0.003 3	
	17 ← 16	79 413.857 1	0.001 3	17 ← 16	79 420.088 4	0.000 7	
	18 ← 17	84 083.963 3	0.008 5	18 ← 17	84 091.359 5	0.002 8	
	19 ← 18	88 753.831 2	0.001 1	19 ← 18	88 762.538 2	-0.001 9	
	20 ← 19	93 423.472 5	0.002 9	20 ← 19	93 433.636 3	0.003 4	
	21 ← 20	98 092.859 9	-0.000 9	21 ← 20	98 104.630 8	0.000 2	
	22 ← 21	102 761.986 2	-0.005 5	22 ← 21	102 775.531 9	0.003 6	
	23 ← 22	107 430.841 2	-0.008 8	23 ← 22	107 446.316 8	-0.004 6	
	24 ← 23	112 099.419 8	-0.003 9	24 ← 23	112 117.003 5	-0.001 7	
	25 ← 24	116 767.701 8	0.000 8	25 ← 24	116 787.576 2	0.001 3	
	35 ← 34	163 431.657 0	-0.014 1	35 ← 34	163 485.954 0	-0.015 7	
	36 ← 35	168 095.982 4	0.026 8	36 ← 35	168 154.987 7	0.011 2	
	37 ← 36	172 759.792 7	-0.025 4	37 ← 36	172 823.786 4	-0.027 0	
	38 ← 37	177 423.218 9	-0.031 3	38 ← 37	177 492.510 4	0.034 5	
	45 ← 44	210 054.646 6	-0.005 2	45 ← 44	210 167.840 3	-0.002 4	
	46 ← 45	214 714.413 8	0.000 9	46 ← 45	214 834.946 5	0.001 7	
	47 ← 46	219 373.699 7	0.004 0	47 ← 46	219 501.827 5	-0.004 0	
	48 ← 47	224 032.497 7	-0.000 6	48 ← 47	224 168.501 7	0.003 3	
	49 ← 48	228 690.824 3	0.005 0	49 ← 48	228 834.938 7	-0.002 1	
	104 ← 103	484 273.568 0	-0.032 3	104 ← 103	485 019.745 0	0.151 0	
	105 ← 104	488 911.120 0	0.106 2	105 ← 104	489 666.802 0	-0.044 5	
	106 ← 105	493 547.981 0	-0.099 9	106 ← 105	494 313.520 0	-0.129 3	
	107 ← 106	498 184.755 0	-0.043 1	107 ← 106	498 959.869 0	-0.130 3	
	108 ← 107	502 821.221 0	0.059 4	108 ← 107	503 606.066 0	0.172 8	
	109 ← 108	507 457.199 0	0.031 4	109 ← 108			
$(3\nu_7^1)^{1e}$				$(3\nu_7^1)^{1f}$			
	12 ← 11	56 204.700 1	-0.001 0	12 ← 11	56 399.123 8	0.000 9	
	13 ← 12	60 888.370 5	0.003 1	13 ← 12	61 098.946 4	0.006 0	
	14 ← 13	65 572.016 6	-0.004 1	14 ← 13	65 798.729 6	-0.001 3	
	15 ← 14	70 255.658 2	-0.002 0	15 ← 14	70 498.490 6	-0.001 8	
	16 ← 15	74 939.283 2	-0.002 4	16 ← 15	75 198.226 6	0.004 3	
	17 ← 16	79 622.892 7	-0.003 6	17 ← 16	79 897.917 1	-0.001 2	
	18 ← 17	84 306.495 8	0.003 8	18 ← 17	84 597.581 5	0.003 5	
	19 ← 18	88 990.078 7	0.006 2	19 ← 18	89 297.197 1	-0.001 7	
	20 ← 19	93 673.637 8	0.000 1	20 ← 19	93 996.779 2	0.001 0	
	21 ← 20	98 357.184 8	-0.002 8	21 ← 20	98 696.321 4	0.008 0	
	22 ← 21	103 040.743 3	0.020 9	22 ← 21	103 395.794 9	-0.006 9	
	23 ← 22	107 724.236 2	-0.006 3	23 ← 22	108 095.234 1	-0.006 4	
	24 ← 23	112 407.739 6	-0.008 5	24 ← 23	112 794.627 0	0.000 3	
	25 ← 24	117 091.239 0	-0.001 1	25 ← 24	117 493.955 0	-0.002 4	
	34 ← 33	159 242.222 4	-0.013 9	34 ← 33	159 784.890 5	-0.009 7	

	35 ← 34	163 925.674 9	0.010 7		35 ← 34	164 483.500 8	0.009 0
	36 ← 35	168 609.097 8	0.000 3		36 ← 35	169 182.002 7	0.014 0
	37 ← 36	173 292.525 6	-0.013 7		37 ← 36	173 880.387 6	0.000 7
	38 ← 37	177 975.994 8	0.001 7		38 ← 37	178 578.763 4	0.081 5 *
	45 ← 44	210 760.841 0	0.004 8		45 ← 44	211 463.462 6	-0.007 3
	46 ← 45	215 444.532 8	-0.003 1		46 ← 45	216 160.760 8	-0.008 5
	47 ← 46	220 128.284 6	-0.004 4		47 ← 46	220 857.933 8	0.012 6
	48 ← 47	224 812.102 7	0.001 3		48 ← 47	225 554.919 9	-0.000 1
	49 ← 48	229 495.985 8	0.006 6		49 ← 48		
	104 ← 103	487 219.953 0	0.239 3		104 ← 103	488 139.710 0	0.088 9
$(3\nu_7^3)^{3e}$	105 ← 104	491 900.725 0	0.257 9		105 ← 104	492 816.639 0	-0.311 1
	106 ← 105	496 580.630 0	0.043 2		106 ← 105	497 493.751 0	-0.001 3
	107 ← 106	501 260.130 0	0.074 5		107 ← 106	502 169.945 0	-0.077 9
	108 ← 107	505 939.229 0	0.371 7		108 ← 107	506 845.600 0	-0.157 1
				$(3\nu_7^3)^{3f}$			
	12 ← 11	56 336.022 1	0.011 7		12 ← 11	56 336.022 1	-0.007 9
	13 ← 12	61 030.223 3	0.021 6		13 ← 12	61 030.223 3	-0.007 8
	14 ← 13	65 724.298 9	0.021 1		14 ← 13	65 724.298 9	-0.021 7
	15 ← 14	70 418.259 1	0.029 7 *		15 ← 14	70 418.259 1	-0.031 0 *
	16 ← 15	75 112.092 4	0.045 1 *		16 ← 15	75 112.092 4	-0.039 0 *
	17 ← 16	79 805.779 9	0.058 0 *		17 ← 16	79 805.779 9	-0.056 4 *
	18 ← 17	84 499.327 5	0.083 5 *		18 ← 17	84 499.327 5	-0.069 1 *
	19 ← 18	89 192.705 1	0.101 3 *		19 ← 18	89 192.705 1	-0.099 2 *
	20 ← 19	93 885.827 7	0.036 0 *		20 ← 19	93 885.989 6	-0.061 8 *
	21 ← 20	98 578.786 4	-0.011 4		21 ← 20	98 579.151 0	0.021 0
	22 ← 21	103 271.588 9	-0.023 3		22 ← 21	103 272.054 2	0.021 9
	23 ← 22	107 964.207 9	-0.016 9		23 ← 22	107 964.752 3	0.001 7
	24 ← 23	112 656.624 2	-0.001 2		24 ← 23	112 657.279 2	0.002 0
	25 ← 24	117 348.806 2	0.002 4		25 ← 24	117 349.608 4	0.003 8
	34 ← 33	159 566.611 3	-0.002 5		34 ← 33	159 570.389 3	-0.008 8
	35 ← 34	164 255.954 7	-0.007 4		35 ← 34	164 260.355 8	0.012 2
	36 ← 35	168 944.937 2	-0.025 4		36 ← 35	168 949.998 5	-0.016 0
	37 ← 36	173 633.591 6	-0.010 8		37 ← 36	173 639.391 8	-0.013 1
	38 ← 37	178 321.942 8	0.073 9 *		38 ← 37	178 328.540 8	0.032 0
	45 ← 44	211 128.156 4	0.010 9		45 ← 44	211 143.738 4	-0.006 7
	46 ← 45	215 812.939 8	0.007 8		46 ← 45	215 830.349 8	-0.010 9
	47 ← 46	220 497.221 3	0.002 8		47 ← 46	220 516.636 0	-0.006 8
	48 ← 47	225 180.996 5	0.006 9		48 ← 47	225 202.584 0	-0.003 1
	49 ← 48	229 864.238 9	0.008 7		49 ← 48	229 888.176 7	-0.012 6
	104 ← 103	486 354.986 0	0.089 8		104 ← 103	486 986.493 0	-0.044 8
$(4\nu_7^0)^{0e}$	105 ← 104	491 000.987 0	-0.276 2		105 ← 104	491 648.538 0	-0.303 2
	106 ← 105	495 647.182 0	-0.139 5		106 ← 105	496 310.614 0	-0.055 2
	107 ← 106	500 293.127 0	0.045 5		107 ← 106	500 971.879 0	-0.140 4
	108 ← 107	504 938.686 0	0.134 2		108 ← 107	505 632.795 0	-0.094 3
	12 ← 11	56 549.732 5	-0.007 3				
	13 ← 12	61 263.664 8	-0.001 9				
	14 ← 13	65 977.929 8	-0.009 6				
	15 ← 14	70 692.573 2	-0.009 6				
	16 ← 15	75 407.614 3	-0.007 2				
	17 ← 16	80 123.071 8	-0.007 0				
	18 ← 17	84 838.972 3	-0.005 0				
	19 ← 18	89 555.335 4	-0.002 6				
	20 ← 19	94 272.176 2	-0.004 5				
	21 ← 20	98 989.517 0	-0.006 2				
	22 ← 21	103 707.371 9	-0.009 3				
	23 ← 22	108 425.756 2	-0.012 1				
	24 ← 23	113 144.692 6	-0.002 7				
	25 ← 24	117 864.172 6	0.002 5				

	34 ← 33	160 363.745 4	0.021 6				
	35 ← 34	165 088.374 4	0.029 0				
	36 ← 35	169 813.386 3	0.020 6				
	37 ← 36	174 538.809 9	0.060 3				
	45 ← 44	212 350.041 8	0.000 4				
	46 ← 45	217 076.830 4	-0.002 8				
	47 ← 46	221 803.571 7	0.004 7				
	48 ← 47	226 530.198 1	-0.004 8				
	103 ← 102	485 851.403 0	0.626 1				
	104 ← 103	490 550.899 0	0.121 0				
	105 ← 104	495 250.297 0	0.114 1				
	106 ← 105	499 949.098 0	0.109 9				
	107 ← 106	504 647.817 0	0.626 7				
$(4\nu_7^2)^{2e}$				$(4\nu_7^2)^{2f}$			
	12 ← 11	56 547.775 0	0.004 3		12 ← 11	56 556.952 8	0.006 7
	13 ← 12	61 258.268 8	0.011 3		13 ← 12	61 269.945 3	0.011 7
	14 ← 13	65 968.310 3	0.002 2		14 ← 13	65 982.904 2	0.004 8
	15 ← 14	70 677.892 2	0.001 7		15 ← 14	70 695.847 0	0.005 2
	16 ← 15	75 386.976 5	0.003 1		16 ← 15	75 408.765 9	0.006 4
	17 ← 16	80 095.525 9	-0.000 7		17 ← 16	80 121.657 7	0.007 1
	18 ← 17	84 803.531 2	0.010 3		18 ← 17	84 834.522 6	0.008 7
	19 ← 18	89 510.932 1	0.003 7		19 ← 18	89 547.357 6	0.010 0
	20 ← 19	94 217.721 6	-0.001 2		20 ← 19	94 260.160 8	0.010 4
	21 ← 20	98 923.876 1	-0.003 7		21 ← 20	98 972.928 2	0.007 5
	22 ← 21	103 629.378 9	0.002 1		22 ← 21	103 685.669 0	0.011 9
	23 ← 22	108 334.181 6	-0.012 4		23 ← 22	108 398.361 5	0.003 5
	24 ← 23	113 038.302 9	-0.011 1		24 ← 23	113 111.029 1	0.006 9
	25 ← 24	117 741.717 6	-0.004 8		25 ← 24	117 823.652 8	0.004 7
	34 ← 33	160 039.742 3	-0.002 0		34 ← 33	160 235.315 8	-0.013 9
	35 ← 34	164 736.011 5	-0.026 8		35 ← 34	164 947.486 0	-0.010 6
	36 ← 35	169 431.682 7	-0.023 6		36 ← 35	169 659.609 6	-0.000 3
	37 ← 36	174 126.778 1	-0.000 1		37 ← 36	174 371.664 1	-0.004 1
	38 ← 37	178 821.256 9	-0.030 1		38 ← 37		
	45 ← 44	211 670.231 1	-0.001 3		45 ← 44	212 065.964 8	-0.004 4
	46 ← 45	216 361.621 1	0.007 1		46 ← 45	216 777.454 5	-0.006 4
	47 ← 46	221 052.789 5	0.006 2		47 ← 46	221 488.866 1	-0.014 4
	48 ← 47	225 743.795 7	0.017 6		48 ← 47	226 200.215 5	-0.010 4
	103 ← 102	484 053.328 0	0.781 8		103 ← 102	485 064.068 0	0.200 8
	104 ← 103	488 756.958 0	0.664 4		104 ← 103	489 761.199 0	-0.202 1
	105 ← 104	493 460.562 0	0.775 3		105 ← 104	494 458.396 0	-0.022 3
	106 ← 105	498 163.716 0	0.755 5		106 ← 105	499 154.928 0	0.019 0
	107 ← 106	502 866.607 0	0.856 2		107 ← 106	503 850.855 0	-0.008 7
	108 ← 107	507 569.019 0	0.924 8		108 ← 107		
$(4\nu_7^4)^{4e}$				$(4\nu_7^4)^{4f}$			
	12 ← 11	56 598.427 2	0.002 5		12 ← 11	56 598.427 2	0.002 3
	13 ← 12	61 314.457 0	0.007 5		13 ← 12	61 314.457 0	0.007 2
	14 ← 13	66 030.351 1	-0.000 5		14 ← 13	66 030.351 1	-0.000 9
	15 ← 14	70 746.120 7	-0.000 8		15 ← 14	70 746.120 7	-0.001 5
	16 ← 15	75 461.750 6	0.001 0		16 ← 15	75 461.750 6	-0.000 1
	17 ← 16	80 177.228 0	0.001 6		17 ← 16	80 177.228 0	-0.000 1
	18 ← 17	84 892.546 4	0.004 0		18 ← 17	84 892.546 4	0.001 5
	19 ← 18	89 607.693 1	0.005 2		19 ← 18	89 607.693 1	0.001 5
	20 ← 19	94 322.657 6	0.004 3		20 ← 19	94 322.657 6	-0.001 1
	21 ← 20	99 037.428 2	-0.000 8		21 ← 20	99 037.428 2	-0.008 4
	22 ← 21	103 752.002 9	-0.002 4		22 ← 21	103 752.002 9	-0.012 9
	23 ← 22	108 466.372 1	-0.000 4		23 ← 22	108 466.372 1	-0.014 8
	24 ← 23	113 180.530 5	0.009 8		24 ← 23	113 180.530 5	-0.009 7
	25 ← 24	117 894.457 7	0.017 5		25 ← 24	117 894.457 7	-0.008 6
	34 ← 33	160 307.893 9	0.121 3 *		34 ← 33	160 307.893 9	-0.110 7 *

$(5\nu_7^1)^{1e}$	35 \leftarrow 34	165 018.949 4	0.099 0 *
	36 \leftarrow 35	169 729.539 5	-0.047 2 *
	37 \leftarrow 36	174 439.958 8	-0.011 8 *
	45 \leftarrow 44	212 108.998 7	0.006 2
	46 \leftarrow 45	216 815.682 2	-0.003 7
	47 \leftarrow 46	221 521.909 5	0.001 8
	48 \leftarrow 47	226 227.642 3	-0.002 2
	103 \leftarrow 102		
	104 \leftarrow 103	488 438.686 0	-0.309 7
	105 \leftarrow 104	493 092.083 0	-0.307 6
	106 \leftarrow 105	497 744.746 0	-0.399 8
	107 \leftarrow 106	502 396.818 0	-0.499 2
	108 \leftarrow 107	507 048.640 0	-0.320 2
	11 \leftarrow 10		
	12 \leftarrow 11	56 642.327 0	-0.001 4
	13 \leftarrow 12	61 362.983 2	0.001 5
	14 \leftarrow 13	66 083.749 8	-0.003 2
$(5\nu_7^3)^{3e}$	15 \leftarrow 14	70 804.651 5	-0.002 6
	16 \leftarrow 15	75 525.696 4	-0.001 4
	17 \leftarrow 16	80 246.897 6	-0.000 1
	18 \leftarrow 17	84 968.276 4	0.008 5
	19 \leftarrow 18	89 689.825 9	0.002 3
	20 \leftarrow 19	94 411.585 1	0.004 4
	21 \leftarrow 20	99 133.555 9	-0.000 2
	22 \leftarrow 21	103 855.762 2	-0.005 7
	23 \leftarrow 22	108 578.227 9	-0.007 1
	24 \leftarrow 23	113 300.976 8	-0.000 6
	25 \leftarrow 24	118 024.019 9	0.003 6
	34 \leftarrow 33	160 548.790 3	0.012 1
	35 \leftarrow 34	165 276.189 8	-0.008 4
	36 \leftarrow 35	170 004.243 8	0.024 1
	37 \leftarrow 36	174 732.873 8	-0.001 0
	45 \leftarrow 44	212 588.566 4	0.002 6
	46 \leftarrow 45	217 324.214 5	0.002 4
	47 \leftarrow 46	222 060.734 0	-0.001 5
$(5\nu_7^3)^{3f}$	48 \leftarrow 47	226 798.130 0	-0.008 3
	103 \leftarrow 102	485 582.202 0	0.215 7
	104 \leftarrow 103	490 302.221 0	-0.423 4
	105 \leftarrow 104	495 023.548 0	-0.252 5
	106 \leftarrow 105	499 745.433 0	0.075 8
	107 \leftarrow 106	504 467.169 0	-0.040 0
	11 \leftarrow 10	52 069.130 4	0.056 5 *
	12 \leftarrow 11	56 802.021 6	0.085 4 *
	13 \leftarrow 12	61 534.743 3	0.130 6 *
	14 \leftarrow 13	66 267.070 5	-0.015 1
	15 \leftarrow 14	70 999.324 8	-0.011 5
	16 \leftarrow 15	75 731.346 8	0.001 1
	17 \leftarrow 16	80 463.099 4	0.005 4
	18 \leftarrow 17	85 194.565 1	0.004 7
	19 \leftarrow 18	89 925.726 7	0.003 1
	20 \leftarrow 19	94 656.564 6	0.003 3
	21 \leftarrow 20	99 387.058 5	0.008 2
	22 \leftarrow 21	104 117.159 5	-0.006 9
	23 \leftarrow 22	108 846.877 8	-0.006 8
	24 \leftarrow 23	113 576.178 1	-0.000 5
	25 \leftarrow 24	118 305.022 5	0.001 3
	34 \leftarrow 33	160 839.225 0	-0.032 2
$(5\nu_7^1)^{1f}$	35 \leftarrow 34	165 018.949 4	-0.186 2 *
	36 \leftarrow 35	169 729.927 5	-0.007 8 *
	37 \leftarrow 36	174 440.431 5	0.037 2 *
	45 \leftarrow 44	212 110.714 2	0.007 2
	46 \leftarrow 45	216 817.687 6	-0.004 7
	47 \leftarrow 46	221 524.247 6	-0.000 3
	48 \leftarrow 47	226 230.364 2	-0.001 2
	103 \leftarrow 102	484 247.053 0	0.108 9
	104 \leftarrow 103	488 922.733 0	0.115 3
	105 \leftarrow 104	493 597.954 0	0.189 0
	106 \leftarrow 105	498 272.215 0	-0.172 7
	107 \leftarrow 106	502 946.682 0	0.194 3
	108 \leftarrow 107	507 620.317 0	0.250 6
	11 \leftarrow 10	52 178.677 5	-0.001 0
	12 \leftarrow 11	56 922.484 4	-0.000 3
	13 \leftarrow 12	61 666.357 9	-0.004 1
	14 \leftarrow 13	66 410.310 7	-0.003 7
	15 \leftarrow 14	71 154.347 0	0.001 4
	16 \leftarrow 15	75 898.454 1	-0.004 5
	17 \leftarrow 16	80 642.656 6	0.000 6
	18 \leftarrow 17	85 386.946 4	0.006 4
	19 \leftarrow 18	90 131.311 0	-0.001 1
	20 \leftarrow 19	94 875.772 5	-0.000 6
	21 \leftarrow 20	99 620.322 9	-0.000 6
	22 \leftarrow 21	104 364.965 5	0.002 7
	23 \leftarrow 22	109 109.683 6	-0.006 7
	24 \leftarrow 23		
	25 \leftarrow 24	118 599.404 4	0.002 1
	34 \leftarrow 33	161 306.563 4	-0.000 1
	35 \leftarrow 34	166 052.025 0	-0.004 9
	36 \leftarrow 35	170 797.490 0	-0.021 4
	37 \leftarrow 36	175 543.015 2	0.017 1
	45 \leftarrow 44	213 505.729 0	-0.004 9
	46 \leftarrow 45	218 250.748 6	0.000 3
	47 \leftarrow 46	222 995.649 9	0.002 9
	48 \leftarrow 47	227 740.421 0	0.004 6
	103 \leftarrow 102	488 170.998 0	-0.065 0
	104 \leftarrow 103	492 891.773 0	-0.192 3
	105 \leftarrow 104	497 612.324 0	0.081 4
	106 \leftarrow 105	502 332.427 0	0.536 9
	107 \leftarrow 106	507 050.881 0	-0.022 2
	11 \leftarrow 10	52 069.130 4	-0.047 5 *
	12 \leftarrow 11	56 802.021 6	-0.076 4 *
	13 \leftarrow 12	61 534.743 3	-0.112 3 *
	14 \leftarrow 13	66 267.459 5	0.020 3
	15 \leftarrow 14	70 999.864 1	0.026 4
	16 \leftarrow 15	75 732.041 9	0.001 4
	17 \leftarrow 16	80 464.043 4	0.005 8
	18 \leftarrow 17	85 195.823 5	0.003 9
	19 \leftarrow 18	89 927.383 9	0.006 3
	20 \leftarrow 19	94 658.707 2	0.003 8
	21 \leftarrow 20	99 389.796 9	0.007 5
	22 \leftarrow 21	104 120.621 2	-0.007 5
	23 \leftarrow 22	108 851.211 7	-0.003 5
	24 \leftarrow 23	113 581.545 7	0.002 5
	25 \leftarrow 24	118 311.610 3	0.002 2
	34 \leftarrow 33	160 869.917 7	-0.006 0

	35 ← 34	165 561.794 4	-0.057 2		35 ← 34	165 597.247 2	-0.008 0
	36 ← 35	170 283.596 1	-0.031 6		36 ← 35	170 324.310 7	-0.008 3
	37 ← 36	175 004.514 2	-0.034 1		37 ← 36	175 051.103 8	-0.014 8
	45 ← 44	212 736.902 5	-0.003 5		45 ← 44	212 856.618 4	0.000 3
	46 ← 45	217 448.624 4	-0.004 5		46 ← 45	217 581.294 7	0.007 7
	47 ← 46	222 159.220 0	0.008 5		47 ← 46	222 305.758 2	0.004 7
	48 ← 47	226 868.651 1	0.004 4		48 ← 47	227 030.026 8	0.001 7
	103 ← 102	487 374.073 0	-0.455 6		103 ← 102	486 676.877 0	0.433 9
	104 ← 103	492 095.268 0	-0.297 1		104 ← 103	491 391.658 0	-0.023 3
	105 ← 104	496 815.507 0	-0.375 2		105 ← 104	496 106.971 0	0.495 9
	106 ← 105	501 535.743 0	0.262 5		106 ← 105	500 821.099 0	0.292 3
	107 ← 106	506 253.976 0	-0.384 4		107 ← 106		
$(5\nu_7^5)^{5e}$				$(5\nu_7^5)^{5f}$			
	11 ← 10	52 114.055 5	0.013 2		11 ← 10	52 114.055 5	0.013 2
	12 ← 11	56 851.207 6	0.003 2		12 ← 11	56 851.207 6	0.003 2
	13 ← 12	61 588.246 0	0.004 5		13 ← 12	61 588.246 0	0.004 5
	14 ← 13	66 325.140 6	-0.002 8		14 ← 13	66 325.140 6	-0.002 8
	15 ← 14	71 061.895 9	-0.003 4		15 ← 14	71 061.895 9	-0.003 5
	16 ← 15	75 798.492 9	-0.006 1		16 ← 15	75 798.492 9	-0.006 1
	17 ← 16	80 534.930 3	-0.001 4		17 ← 16	80 534.930 3	-0.001 4
	18 ← 17	85 271.190 1	0.003 1		18 ← 17	85 271.190 1	0.003 1
	19 ← 18	90 007.254 4	0.000 1		19 ← 18	90 007.254 4	0.000 0
	20 ← 19	94 743.122 5	-0.000 5		20 ← 19	94 743.122 5	-0.000 6
	21 ← 20	99 478.790 3	0.007 8		21 ← 20	99 478.790 3	0.007 7
	22 ← 21	104 214.216 2	-0.005 9		22 ← 21	104 214.216 2	-0.006 2
	23 ← 22	108 949.420 9	-0.010 3		23 ← 22	108 949.420 9	-0.010 7
	24 ← 23	113 684.397 3	-0.001 7		24 ← 23	113 684.397 3	-0.002 3
	25 ← 24	118 419.113 0	-0.001 8		25 ← 24	118 419.113 0	-0.002 7
	34 ← 33	161 018.469 5	0.044 1		34 ← 33	161 018.469 5	0.029 3
	35 ← 34	165 750.038 5	0.017 2		35 ← 34	165 750.038 5	-0.002 0
	36 ← 35	170 481.251 6	0.007 7		36 ← 35	170 481.251 6	-0.017 2
	37 ← 36	175 212.083 1	0.001 2		37 ← 36	175 212.083 1	-0.030 9
	45 ← 44	213 043.645 3	0.102 7 *		45 ← 44	213 043.645 3	-0.092 8 *
	46 ← 45	217 770.510 5	0.120 4 *		46 ← 45	217 770.510 5	-0.119 2 *
	47 ← 46	222 496.879 0	0.145 9 *		47 ← 46	222 496.879 0	-0.146 6 *
	48 ← 47	227 222.767 7	0.209 0 *		48 ← 47	227 222.767 7	-0.146 5 *
	103 ← 102	485 769.928 0	0.130 4		103 ← 102	486 114.608 0	0.108 8
	104 ← 103	490 432.528 0	-0.182 8		104 ← 103	490 801.191 0	-0.311 6
	105 ← 104	495 093.968 0	-0.268 8		105 ← 104	495 488.092 0	0.208 0
	106 ← 105	499 754.530 0	0.070 1		106 ← 105	500 173.626 0	-0.027 3
	107 ← 106	504 413.727 0	0.253 9		107 ← 106	504 858.771 0	-0.049 4
$(6\nu_7^0)^{0e}$							
	11 ← 10	52 272.980 7	-0.019 9				
	12 ← 11	57 028.966 3	-0.019 1				
	14 ← 13	66 543.974 1	-0.019 8				
	15 ← 14	71 303.140 4	-0.002 3				
	16 ← 15	76 063.437 9	-0.020 1				
	17 ← 16	80 824.967 5	-0.012 8				
	18 ← 17	85 587.727 6	-0.010 8				
	19 ← 18	90 351.743 7	-0.004 5				
	20 ← 19	95 117.008 6	-0.003 0				
	22 ← 21	104 651.221 3	-0.009 8				
	23 ← 22	109 420.112 0	-0.002 8				
	24 ← 23	114 190.116 1	0.008 3				
	25 ← 24	118 961.152 2	0.014 4				
	34 ← 33	161 930.904 5	-0.006 8				
	35 ← 34	166 706.781 5	-0.014 8				
	36 ← 35	171 482.582 5	-0.043 0				
	37 ← 36	176 258.312 7	-0.012 6				

	45 ← 44	214 453.110 9	-0.013 6				
	46 ← 45	219 225.629 2	-0.015 0				
	47 ← 46	223 997.710 1	0.011 0				
	48 ← 47	228 769.306 5	0.025 0				
$(6\nu_7^2)^{2e}$				$(6\nu_7^2)^{2f}$			
	11 ← 10	52 246.029 3	0.011 8		11 ← 10	52 266.123 0	0.013 4
	12 ← 11	56 991.837 7	0.011 4		12 ← 11	57 017.908 3	-0.002 4
	14 ← 13	66 480.468 4	0.007 6		14 ← 13	66 521.800 3	0.014 5
	15 ← 14	71 223.172 3	0.006 8		15 ← 14	71 273.890 5	0.015 7
	16 ← 15	75 964.730 3	0.002 2		16 ← 15	76 026.087 2	0.012 2
	17 ← 16	80 705.113 8	0.003 2		17 ← 16	80 778.411 5	0.017 6
	18 ← 17	85 444.293 8	0.006 8		18 ← 17	85 530.857 8	0.018 7
	19 ← 18	90 182.238 8	-0.005 5		19 ← 18	90 283.432 6	0.014 4
	20 ← 19	94 918.981 5	-0.002 5		20 ← 19	95 036.157 8	0.019 0
	21 ← 20	99 654.516 9	-0.006 2		21 ← 20	99 789.030 6	0.022 2
	22 ← 21	104 388.871 1	-0.022 9		22 ← 21	104 542.039 7	0.005 4
	23 ← 22	109 122.126 6	-0.018 7		23 ← 22	109 295.234 3	0.010 3
	24 ← 23				24 ← 23	114 048.599 6	0.015 2
	25 ← 24	118 585.539 5	-0.018 2		25 ← 24	118 802.139 0	0.016 2
	34 ← 33	161 139.964 6	0.002 2		34 ← 33	161 593.002 9	0.002 9
	35 ← 34	165 867.386 9	-0.015 0		35 ← 34	166 348.663 0	0.024 1
	36 ← 35	170 595.064 7	-0.013 3		36 ← 35	171 104.522 9	0.012 8
	37 ← 36	175 323.093 1	0.009 5		37 ← 36	175 860.630 6	0.015 2
	45 ← 44	213 168.097 8	0.016 2		45 ← 44	213 917.769 7	-0.012 4
	46 ← 45	217 902.268 0	0.003 7		46 ← 45	218 675.907 1	-0.007 7
	47 ← 46	222 637.422 4	0.003 7		47 ← 46	223 434.166 0	-0.078 9 *
	48 ← 47	227 373.581 9	-0.013 2		48 ← 47	228 192.760 5	-0.002 0
$(6\nu_7^4)^{4e}$				$(6\nu_7^4)^{4f}$			
	11 ← 10	52 291.705 6	-0.003 3		11 ← 10	52 291.705 6	-0.004 4
	12 ← 11	57 044.838 3	-0.004 5		12 ← 11	57 044.838 3	-0.006 7
	13 ← 12	61 797.808 2	0.003 7		13 ← 12	61 797.808 2	-0.000 2
	14 ← 13	66 550.572 9	-0.006 4		14 ← 13	66 550.572 9	-0.012 9
	15 ← 14	71 303.140 4	-0.012 1		15 ← 14	71 303.140 4	-0.022 7
	16 ← 15	76 055.506 4	-0.002 6		16 ← 15	76 055.506 4	-0.019 5
	17 ← 16	80 807.640 6	0.006 7		17 ← 16	80 807.640 6	-0.019 3
	18 ← 17	85 559.531 0	0.019 1		18 ← 17	85 559.531 0	-0.020 0
	19 ← 18	90 311.158 1	0.030 7		19 ← 18	90 311.158 1	-0.026 8
	20 ← 19	95 062.502 4	0.037 5 *		20 ← 19	95 062.502 4	-0.045 3 *
	21 ← 20	99 813.563 0	0.054 6 *		21 ← 20	99 813.563 0	-0.062 4 *
	22 ← 21	104 564.324 3	0.083 0 *		22 ← 21	104 564.324 3	-0.080 0 *
	23 ← 22	109 314.744 0	0.096 8 *		23 ← 22	109 314.744 0	-0.126 6 *
	24 ← 23	114 064.738 3	0.029 5		24 ← 23	114 064.980 9	-0.030 1
	25 ← 24	118 814.384 2	-0.024 2		25 ← 24	118 814.834 6	0.022 3
	34 ← 33	161 542.188 6	0.010 5		34 ← 33	161 545.753 1	0.001 1
	35 ← 34	166 287.171 3	0.041 8		35 ← 34	166 291.562 8	0.045 3
	36 ← 35	171 031.458 9	-0.012 0		36 ← 35	171 036.854 8	0.028 1
	37 ← 36	175 775.150 4	-0.022 0		37 ← 36	175 781.653 1	-0.020 1
	45 ← 44	213 697.568 7	0.012 3		45 ← 44	213 723.310 0	0.000 4
	46 ← 45	218 433.850 5	0.007 0		46 ← 45	218 463.859 2	-0.000 3
	47 ← 46	223 169.079 1	-0.006 0		47 ← 46	223 203.943 7	0.004 6
	48 ← 47	227 903.220 8	-0.008 6		48 ← 47	227 943.545 0	-0.009 2
$(6\nu_7^6)^{6e}$				$(6\nu_7^6)^{6f}$			
	11 ← 10	52 338.629 7	0.068 0 *		11 ← 10	52 338.629 7	0.068 0 *
	12 ← 11	57 096.102 0	0.024 5		12 ← 11	57 096.102 0	0.024 5
	13 ← 12	61 853.465 5	0.012 2		13 ← 12	61 853.465 5	0.012 2
	14 ← 13	66 610.681 0	0.003 5		14 ← 13	66 610.681 0	0.003 5
	15 ← 14	71 367.739 3	0.001 0		15 ← 14	71 367.739 3	0.001 0
	16 ← 15	76 124.627 5	0.003 7		16 ← 15	76 124.627 5	0.003 7
	17 ← 16	80 881.323 3	0.001 1		17 ← 16	80 881.323 3	0.001 1

$(7\nu_7^1)^{1e}$	18 \leftarrow 17	85 637.822 5	0.000 8	$(7\nu_7^1)^{1f}$	18 \leftarrow 17	85 637.822 5	0.000 8
	19 \leftarrow 18	90 394.105 6	-0.004 7		19 \leftarrow 18	90 394.105 6	-0.004 7
	20 \leftarrow 19	95 150.174 5	-0.001 5		20 \leftarrow 19	95 150.174 5	-0.001 5
	21 \leftarrow 20	99 906.012 8	0.005 8		21 \leftarrow 20	99 906.012 8	0.005 8
	22 \leftarrow 21	104 661.584 0	-0.007 2		22 \leftarrow 21	104 661.584 0	-0.007 2
	23 \leftarrow 22	109 416.904 1	-0.012 4		23 \leftarrow 22	109 416.904 1	-0.012 4
	24 \leftarrow 23	114 171.968 5	-0.002 4		24 \leftarrow 23	114 171.968 5	-0.002 4
	25 \leftarrow 24	118 926.737 8	-0.004 3		25 \leftarrow 24	118 926.737 8	-0.004 3
	34 \leftarrow 33	161 704.887 3	-0.023 5		34 \leftarrow 33	161 704.887 3	-0.024 6
	35 \leftarrow 34	166 456.175 0	0.004 9		35 \leftarrow 34	166 456.175 0	0.003 3
	36 \leftarrow 35	171 207.006 8	-0.002 0		36 \leftarrow 35	171 207.006 8	-0.004 2
	37 \leftarrow 36	175 957.441 6	0.027 7		37 \leftarrow 36	175 957.441 6	0.024 8
	45 \leftarrow 44	213 943.469 8	0.010 5		45 \leftarrow 44	213 943.469 8	-0.016 8
	46 \leftarrow 45	218 689.381 2	0.018 2		46 \leftarrow 45	218 689.381 2	-0.016 9
	47 \leftarrow 46	223 434.725 4	0.027 6		47 \leftarrow 46	223 434.725 4	-0.017 2
	48 \leftarrow 47	228 179.476 0	0.026 5		48 \leftarrow 47	228 179.476 0	-0.030 5
$(7\nu_7^3)^{3e}$	11 \leftarrow 10	52 298.414 9	-0.008 6	$(7\nu_7^3)^{3f}$	11 \leftarrow 10	52 631.304 6	-0.014 0
	12 \leftarrow 11	57 054.318 3	-0.010 2		12 \leftarrow 11	57 417.147 6	-0.015 6
	13 \leftarrow 12				13 \leftarrow 12	62 203.275 1	-0.015 0
	14 \leftarrow 13	66 567.449 4	-0.010 4		14 \leftarrow 13	66 989.695 2	-0.017 1
	15 \leftarrow 14	71 324.777 4	-0.009 9		15 \leftarrow 14	71 776.428 2	-0.012 6
	16 \leftarrow 15	76 082.684 7	-0.011 1		16 \leftarrow 15	76 563.469 3	-0.014 7
	17 \leftarrow 16	80 841.240 9	-0.004 1		17 \leftarrow 16	81 350.846 4	-0.001 3
	18 \leftarrow 17	85 600.499 6	0.001 2		18 \leftarrow 17	86 138.532 3	-0.003 0
	19 \leftarrow 18	90 360.529 5	0.005 8		19 \leftarrow 18	90 926.549 4	0.001 9
	20 \leftarrow 19	95 121.394 2	0.001 5		20 \leftarrow 19	95 714.890 2	0.007 7
	21 \leftarrow 20				21 \leftarrow 20	100 503.534 8	-0.000 8
	22 \leftarrow 21	104 645.962 4	-0.007 0		22 \leftarrow 21	105 292.512 4	0.012 5
	23 \leftarrow 22	109 409.837 9	-0.002 5		23 \leftarrow 22	110 081.772 3	0.006 3
	24 \leftarrow 23	114 174.891 1	0.010 3		24 \leftarrow 23	114 871.341 6	0.019 9
	25 \leftarrow 24	118 941.196 3	0.016 6		25 \leftarrow 24		
	34 \leftarrow 33	161 908.506 9	0.013 8		34 \leftarrow 33	162 778.844 6	0.024 8
$(7\nu_7^3)^{3e}$	35 \leftarrow 34	166 691.657 3	0.003 3		35 \leftarrow 34	167 570.275 8	0.011 7
	36 \leftarrow 35	171 476.697 5	0.001 6		36 \leftarrow 35	172 361.700 9	-0.032 4
	37 \leftarrow 36	176 263.587 1	0.011 1		37 \leftarrow 36	177 153.203 5	0.002 3
	44 \leftarrow 43				44 \leftarrow 43	210 690.993 8	-0.327 7 *
	45 \leftarrow 44	214 611.113 2	-0.261 1 *		45 \leftarrow 44	215 481.477 7	-0.411 6 *
	46 \leftarrow 45	219 408.630 0	-0.345 8 *		46 \leftarrow 45	220 271.723 1	-0.520 4 *
	47 \leftarrow 46	224 206.445 4	-0.418 9 *		47 \leftarrow 46	225 061.718 6	-0.645 9 *
	48 \leftarrow 47	229 004.336 3	-0.523 1 *		48 \leftarrow 47	229 851.442 5	-0.790 7 *
	11 \leftarrow 10	52 470.945 2	-0.008 1		11 \leftarrow 10	52 471.508 2	-0.011 4
	12 \leftarrow 11	57 239.664 2	-0.008 6		12 \leftarrow 11	57 240.543 0	-0.011 1
	13 \leftarrow 12	62 007.996 7	-0.007 8		13 \leftarrow 12	62 009.316 3	-0.010 8
	14 \leftarrow 13	66 775.886 4	-0.016 8		14 \leftarrow 13	66 777.814 5	-0.013 3
	15 \leftarrow 14	71 543.307 6	-0.012 5		15 \leftarrow 14	71 546.037 1	-0.010 3
	16 \leftarrow 15	76 310.189 8	-0.013 3		16 \leftarrow 15	76 313.954 8	-0.025 1
	17 \leftarrow 16	81 076.495 6	-0.000 9		17 \leftarrow 16	81 081.620 3	-0.001 7
	18 \leftarrow 17	85 842.142 8	0.002 0		18 \leftarrow 17	85 848.975 3	0.002 4
	19 \leftarrow 18	90 607.068 5	-0.004 1		19 \leftarrow 18	90 616.034 4	-0.000 4
	20 \leftarrow 19	95 371.223 0	-0.001 2		20 \leftarrow 19	95 382.816 1	0.003 7
	21 \leftarrow 20	100 134.523 2	-0.001 3		21 \leftarrow 20	100 149.321 6	0.008 3
	22 \leftarrow 21	104 896.902 0	0.003 7		22 \leftarrow 21	104 915.547 3	-0.000 4
	23 \leftarrow 22	109 658.271 2	0.004 0		23 \leftarrow 22	109 681.532 7	0.004 1
	24 \leftarrow 23	114 418.563 0	0.013 0		24 \leftarrow 23	114 447.286 3	0.015 0
	34 \leftarrow 33	161 944.239 5	0.046 6		34 \leftarrow 33	162 096.546 0	0.060 9
	35 \leftarrow 34	166 687.744 4	0.003 7		35 \leftarrow 34	166 861.253 7	0.072 1
	36 \leftarrow 35	171 429.602 2	0.010 2		36 \leftarrow 35	171 626.029 8	0.072 9

$(7\nu_7^5)^{5e}$	37 \leftarrow 36	176 169.844 0	0.040 8
	45 \leftarrow 44	214 048.011 5	0.006 1
	46 \leftarrow 45	218 780.162 4	0.001 5
	47 \leftarrow 46	223 512.458 9	-0.005 4
	48 \leftarrow 47	228 245.120 6	-0.014 1
$(7\nu_7^5)^{5f}$	37 \leftarrow 36	176 390.911 3	0.069 5
	45 \leftarrow 44	214 517.335 3	0.027 7
	46 \leftarrow 45	219 284.424 5	0.002 0
	47 \leftarrow 46	224 051.883 6	-0.015 4
	48 \leftarrow 47	228 819.706 8	-0.046 3
$(7\nu_7^5)^{5e}$	11 \leftarrow 10	52 509.137 5	0.023 6
	12 \leftarrow 11	57 281.964 0	-0.011 4
	13 \leftarrow 12	62 054.660 9	0.005 7
	14 \leftarrow 13	66 827.139 6	0.001 5
	15 \leftarrow 14	71 599.409 9	0.001 5
	16 \leftarrow 15	76 371.448 1	-0.002 7
	17 \leftarrow 16	81 143.255 1	0.005 5
	18 \leftarrow 17	85 914.791 8	0.002 7
	19 \leftarrow 18	90 686.061 4	0.007 8
	20 \leftarrow 19	95 457.031 7	0.004 5
	21 \leftarrow 20	100 227.696 2	0.002 3
	22 \leftarrow 21	104 998.039 8	0.002 3
	23 \leftarrow 22	109 768.036 9	-0.004 9
	24 \leftarrow 23	114 537.695 5	0.005 4
	34 \leftarrow 33	162 210.723 6	-0.046 7
	35 \leftarrow 34	166 975.304 3	-0.022 4
	36 \leftarrow 35	171 739.259 5	-0.040 9
	37 \leftarrow 36	176 502.662 2	-0.006 1
	45 \leftarrow 44	214 584.554 9	-0.020 1
	46 \leftarrow 45	219 341.179 8	-0.027 6
$(7\nu_7^5)^{5f}$	47 \leftarrow 46	224 096.885 5	-0.026 2
	48 \leftarrow 47	228 851.615 3	-0.026 8
	11 \leftarrow 10	52 509.137 5	0.023 6
	12 \leftarrow 11	57 281.964 0	-0.011 4
	13 \leftarrow 12	62 054.660 9	0.005 6
	14 \leftarrow 13	66 827.139 6	0.001 4
	15 \leftarrow 14	71 599.409 9	0.001 3
	16 \leftarrow 15	76 371.448 1	-0.003 1
	17 \leftarrow 16	81 143.255 1	0.004 8
	18 \leftarrow 17	85 914.791 8	0.001 5
	19 \leftarrow 18	90 686.061 4	0.005 7
	20 \leftarrow 19	95 457.031 7	0.001 2
	21 \leftarrow 20	100 227.696 2	-0.002 9
	22 \leftarrow 21	104 998.039 8	-0.005 7
	23 \leftarrow 22	109 768.036 9	-0.016 8
	24 \leftarrow 23	114 537.695 5	-0.012 3
	34 \leftarrow 33	162 211.204 8	-0.001 2
	35 \leftarrow 34	166 975.893 8	-0.001 6
	36 \leftarrow 35	171 739.999 3	-0.038 0
	37 \leftarrow 36	176 503.621 8	0.005 5
$(7\nu_7^7)^{7e}$	45 \leftarrow 44	214 590.319 3	0.018 5
	46 \leftarrow 45	219 348.231 8	0.021 2
	47 \leftarrow 46	224 105.471 6	0.032 9
	48 \leftarrow 47	228 862.024 6	0.045 6
	11 \leftarrow 10	52 557.157 9	0.129 1 *
	12 \leftarrow 11	57 334.410 2	0.081 0 *
	13 \leftarrow 12	62 111.502 0	0.032 2
	14 \leftarrow 13	66 888.454 5	0.017 6
	15 \leftarrow 14	71 665.227 1	0.010 0
	16 \leftarrow 15	76 441.799 8	0.002 9
	17 \leftarrow 16	81 218.171 0	0.008 5
	18 \leftarrow 17	85 994.309 8	0.009 5
	19 \leftarrow 18	90 770.196 4	-0.000 1
	20 \leftarrow 19	95 545.837 5	0.000 1
	21 \leftarrow 20	100 321.221 6	0.012 5
	22 \leftarrow 21	105 096.295 0	-0.002 6
	23 \leftarrow 22	109 871.073 0	-0.016 0
	24 \leftarrow 23	114 645.559 7	-0.009 5
	34 \leftarrow 33	162 370.040 0	-0.057 0
	35 \leftarrow 34	167 140.155 0	-0.044 6
$(7\nu_7^7)^{7f}$	36 \leftarrow 35	171 909.815 9	0.001 1
	37 \leftarrow 36	176 678.903 4	-0.023 7
	44 \leftarrow 43	210 047.283 8	-0.020 9
	45 \leftarrow 44	214 811.810 6	-0.009 4
	46 \leftarrow 45	219 575.691 8	0.005 5
	47 \leftarrow 46	224 338.904 9	0.018 3
	48 \leftarrow 47	229 101.435 4	0.032 0
	11 \leftarrow 10	52 557.157 9	0.129 1 *
	12 \leftarrow 11	57 334.410 2	0.081 0 *
	13 \leftarrow 12	62 111.502 0	0.032 2
	14 \leftarrow 13	66 888.454 5	0.017 6
	15 \leftarrow 14	71 665.227 1	0.010 0
	16 \leftarrow 15	76 441.799 8	0.002 9
	17 \leftarrow 16	81 218.171 0	0.008 5
	18 \leftarrow 17	85 994.309 8	0.009 5
	19 \leftarrow 18	90 770.196 4	-0.000 1
	20 \leftarrow 19	95 545.837 5	0.000 1
	21 \leftarrow 20	100 321.221 6	0.012 5
	22 \leftarrow 21	105 096.295 0	-0.002 6
	23 \leftarrow 22	109 871.073 0	-0.016 0
	24 \leftarrow 23	114 645.559 7	-0.009 5
	34 \leftarrow 33	162 370.040 0	-0.057 1
	35 \leftarrow 34	167 140.155 0	-0.044 8
$(\nu_6^1)^{1e}$	36 \leftarrow 35	171 909.815 9	0.000 9
	37 \leftarrow 36	176 678.903 5	-0.024 0
	44 \leftarrow 43	210 047.283 8	-0.025 0
	45 \leftarrow 44	214 811.810 6	-0.014 9
	46 \leftarrow 45	219 575.691 8	-0.002 1
	47 \leftarrow 46	224 338.904 9	0.008 2
	48 \leftarrow 47	229 101.435 4	0.018 6
	12 \leftarrow 11	55 544.502 1	-0.001 4
	13 \leftarrow 12	60 173.029 2	0.001 0
	14 \leftarrow 13	64 801.505 5	-0.003 2
	15 \leftarrow 14	69 429.938 0	-0.003 7
	16 \leftarrow 15	74 058.324 1	0.000 3
	17 \leftarrow 16	78 686.650 4	-0.001 2
	12 \leftarrow 11	55 567.198 2	-0.000 8
	13 \leftarrow 12	60 197.616 5	0.000 6
	14 \leftarrow 13	64 827.986 3	-0.002 5
	15 \leftarrow 14	69 458.311 6	-0.002 9
	16 \leftarrow 15	74 088.591 3	0.001 7
	17 \leftarrow 16	78 718.810 4	-0.000 2
	12 \leftarrow 11	55 544.502 1	-0.001 4
	13 \leftarrow 12	60 173.029 2	0.001 0
	14 \leftarrow 13	64 801.505 5	-0.003 2
	15 \leftarrow 14	69 429.938 0	-0.003 7
	16 \leftarrow 15	74 058.324 1	0.000 3
	17 \leftarrow 16	78 686.650 4	-0.001 2

	18 ← 17	83 314.924 7	0.003 0		18 ← 17	83 348.980 3	0.006 0
	19 ← 18	87 943.134 8	0.004 0		19 ← 18	87 979.076 5	-0.000 7
	20 ← 19	92 571.276 9	0.001 4		20 ← 19	92 609.121 0	0.004 9
	21 ← 20	97 199.353 5	0.001 0		21 ← 20	97 239.092 7	0.005 2
	22 ← 21	101 827.355 3	-0.003 0		22 ← 21	101 868.981 7	-0.006 4
	23 ← 22	106 455.290 1	0.000 6		23 ← 22	106 498.812 6	-0.002 0
	24 ← 23	111 083.138 2	-0.004 7		24 ← 23	111 128.559 1	-0.004 6
	25 ← 24	115 710.917 8	0.002 7		25 ← 24	115 758.236 9	0.005 0
	35 ← 34	161 983.432 4	-0.000 8		35 ← 34	162 049.737 1	0.000 2
	36 ← 35	166 610.096 7	0.005 3		36 ← 35	166 678.299 9	0.003 1
	37 ← 36	171 236.610 6	-0.017 7		37 ← 36	171 306.755 7	0.019 6
	38 ← 37	175 863.052 8	0.012 0		38 ← 37	175 935.012 4	-0.039 2
	46 ← 45	212 869.472 3	0.007 6		46 ← 45	212 956.722 1	-0.002 2
	47 ← 46	217 494.608 7	-0.000 4		47 ← 46	217 583.780 8	0.002 5
	48 ← 47	222 119.596 8	0.000 3		48 ← 47	222 210.675 4	-0.000 5
	49 ← 48	226 744.417 3	-0.006 1		49 ← 48	226 837.416 0	0.002 0
$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{0e}$				$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{0f}$			
	12 ← 11	55 846.449 0	-0.000 2		12 ← 11	55 868.169 7	0.003 3
	13 ← 12	60 500.223 8	0.002 5		13 ← 12	60 523.593 3	0.004 4
	14 ← 13	65 153.968 1	-0.001 7		14 ← 13	65 178.946 9	-0.002 6
	15 ← 14	69 807.690 9	-0.001 9		15 ← 14	69 834.240 0	-0.003 5
	16 ← 15	74 461.392 4	0.003 9		16 ← 15	74 489.467 6	0.001 4
	17 ← 16	79 115.053 4	-0.001 7		17 ← 16	79 144.611 3	-0.001 5
	18 ← 17	83 768.692 8	0.002 0		18 ← 17	83 799.683 0	0.004 3
	19 ← 18	88 422.297 3	0.003 5		19 ← 18	88 454.660 2	0.001 1
	20 ← 19	93 075.860 7	-0.001 5		20 ← 19	93 109.551 6	0.002 3
	21 ← 20	97 729.391 3	-0.003 0		21 ← 20	97 764.348 4	0.003 7
	22 ← 21	102 382.887 2	-0.001 1		22 ← 21	102 419.043 0	0.002 4
	23 ← 22	107 036.342 2	0.000 0		23 ← 22	107 073.620 8	-0.011 4
	24 ← 23	111 689.754 4	0.000 1		24 ← 23	111 728.108 4	-0.006 6
	25 ← 24	116 343.121 5	-0.001 2		25 ← 24	116 382.485 2	0.001 0
	35 ← 34	162 873.980 1	-0.013 4		35 ← 34	162 918.900 4	-0.014 5
	36 ← 35	167 526.747 0	-0.010 0		36 ← 35	167 571.713 1	-0.017 7
	37 ← 36	172 179.466 3	0.012 7		37 ← 36	172 224.412 5	0.034 3
	38 ← 37	176 832.105 2	0.023 8		38 ← 37	176 876.882 9	0.030 5
	46 ← 45	214 050.353 3	-0.005 1		46 ← 45	214 089.869 2	-0.007 0
	47 ← 46	218 702.263 9	-0.000 7		47 ← 46	218 740.589 8	-0.001 4
	48 ← 47	223 354.080 8	0.002 6		48 ← 47	223 391.085 6	-0.003 0
	49 ← 48	228 005.797 4	0.000 8		49 ← 48	228 041.370 7	0.006 6
$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{2e}$				$(\nu_6^1 + \nu_7^1)^{2f}$			
	12 ← 11	55 857.183 8	-0.003 9		12 ← 11	55 857.996 4	-0.000 3
	13 ← 12	60 511.606 8	-0.001 1		13 ← 12	60 512.640 7	0.001 8
	14 ← 13	65 165.940 1	-0.005 2		14 ← 13	65 167.233 1	-0.002 3
	15 ← 14	69 820.188 1	-0.005 6		15 ← 14	69 821.778 7	-0.003 9
	16 ← 15	74 474.347 3	0.000 7		16 ← 15	74 476.279 8	0.002 8
	17 ← 16	79 128.394 8	-0.003 0		17 ← 16	79 130.713 7	-0.001 3
	18 ← 17	83 782.341 5	0.000 5		18 ← 17	83 785.093 7	0.000 5
	19 ← 18	88 436.171 1	0.001 2		19 ← 18	88 439.408 1	0.000 0
	20 ← 19	93 089.881 2	0.002 9		20 ← 19	93 093.659 6	0.003 5
	21 ← 20	97 743.464 2	0.004 2		21 ← 20	97 747.839 5	0.005 8
	22 ← 21	102 396.905 6	-0.003 0		22 ← 21	102 401.935 5	-0.002 0
	23 ← 22	107 050.216 0	-0.001 9		23 ← 22	107 055.955 8	-0.008 0
	24 ← 23	111 703.383 7	0.001 8		24 ← 23	111 709.906 4	-0.002 9
	25 ← 24	116 356.402 2	0.008 0		25 ← 24	116 363.775 6	0.005 2
	35 ← 34	162 876.821 2	-0.011 1		35 ← 34	162 896.986 4	0.016 2
	36 ← 35	167 527.768 3	-0.006 1		36 ← 35	167 549.694 6	0.022 3
	37 ← 36	172 178.509 2	0.016 9		37 ← 36	172 202.220 6	-0.027 6
	38 ← 37	176 829.011 4	0.031 2		38 ← 37	176 854.682 5	-0.011 8
	46 ← 45	214 023.885 9	-0.016 0		46 ← 45	214 069.179 2	0.003 1

$(\nu_5^1)^{1e}$	47 \leftarrow 46	218 672.048 6	-0.009 9
	48 \leftarrow 47	223 319.931 3	0.003 6
	49 \leftarrow 48	227 967.517 7	0.013 7
	12 \leftarrow 11	55 501.220 5	0.000 1
	13 \leftarrow 12	60 126.140 8	0.002 0
	14 \leftarrow 13	64 751.011 0	-0.002 2
	15 \leftarrow 14	69 375.837 0	-0.003 3
	16 \leftarrow 15	74 000.618 2	0.001 6
	17 \leftarrow 16	78 625.339 0	0.000 1
	18 \leftarrow 17	83 250.010 1	0.006 4
	19 \leftarrow 18	87 874.607 5	-0.000 1
	20 \leftarrow 19	92 499.149 2	0.001 9
	21 \leftarrow 20	97 123.621 1	0.001 6
	22 \leftarrow 21	101 748.024 0	0.003 3
	23 \leftarrow 22	106 372.343 4	-0.004 2
	24 \leftarrow 23	110 996.597 4	0.000 5
	25 \leftarrow 24	115 620.768 1	0.002 9
	35 \leftarrow 34	161 857.250 9	-0.005 5
	36 \leftarrow 35	166 480.289 3	-0.023 7
	37 \leftarrow 36	171 103.266 3	0.017 7
	38 \leftarrow 37	175 726.026 4	-0.033 4
	46 \leftarrow 45	212 703.678 3	0.001 3
	47 \leftarrow 46	217 325.221 8	0.001 0
$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^0$	48 \leftarrow 47	221 946.601 6	-0.005 8
	49 \leftarrow 48	226 567.841 0	0.007 5
	12 \leftarrow 11	55 815.071 7	-0.000 5
	13 \leftarrow 12	60 466.470 1	0.000 4
	14 \leftarrow 13	65 117.897 9	-0.003 1
	15 \leftarrow 14	69 769.364 2	-0.004 6
	16 \leftarrow 15	74 420.887 0	0.011 4
	17 \leftarrow 16	79 072.418 6	-0.005 1
	18 \leftarrow 17	83 724.015 6	0.000 0
	19 \leftarrow 18	88 375.657 8	0.004 3
	20 \leftarrow 19	93 027.339 0	-0.000 5
	21 \leftarrow 20	97 679.073 6	-0.002 2
	22 \leftarrow 21	102 330.860 9	-0.003 2
	23 \leftarrow 22	106 982.707 7	0.001 5
	24 \leftarrow 23	111 634.604 8	0.001 3
	25 \leftarrow 24	116 286.558 2	0.000 8
	35 \leftarrow 34	162 809.255 4	-0.002 0
	36 \leftarrow 35	167 461.797 7	-0.022 5
	37 \leftarrow 36	172 114.484 5	0.058 9 *
	38 \leftarrow 37	176 767.093 0	0.023 9
$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^2$	46 \leftarrow 45	213 988.839 6	-0.001 5
	47 \leftarrow 46	218 641.521 3	0.001 0
	48 \leftarrow 47	223 294.156 9	-0.001 0
	49 \leftarrow 48	227 946.743 6	0.000 8
	12 \leftarrow 11	55 818.098 2	-0.001 5
	13 \leftarrow 12	60 469.020 1	-0.000 3
	14 \leftarrow 13	65 119.796 3	-0.004 1
	15 \leftarrow 14	69 770.425 7	-0.003 2
	16 \leftarrow 15		
	17 \leftarrow 16	79 071.187 4	-0.001 9
	18 \leftarrow 17	83 721.300 6	0.000 6
	19 \leftarrow 18	88 371.229 6	0.012 2
	20 \leftarrow 19	93 020.931 5	0.000 5

$(\nu_5^1)^{1f}$	47 \leftarrow 46	218 720.295 4	-0.003 2
	48 \leftarrow 47	223 371.258 0	0.001 2
	49 \leftarrow 48	228 022.047 1	-0.000 1
	12 \leftarrow 11	55 523.701 5	-0.002 5
	13 \leftarrow 12	60 150.494 7	-0.000 6
	14 \leftarrow 13	64 777.238 0	-0.004 5
	15 \leftarrow 14	69 403.936 9	-0.005 2
	16 \leftarrow 15	74 030.590 9	0.000 1
	17 \leftarrow 16	78 657.182 8	-0.002 4
	18 \leftarrow 17	83 283.723 8	0.001 8
	19 \leftarrow 18	87 910.199 2	0.001 6
	20 \leftarrow 19	92 536.607 7	-0.001 1
	21 \leftarrow 20	97 162.950 4	-0.001 7
	22 \leftarrow 21	101 789.232 9	0.008 6
	23 \leftarrow 22	106 415.419 6	-0.002 2
	24 \leftarrow 23	111 041.538 0	-0.003 4
	25 \leftarrow 24	115 667.579 5	-0.000 2
	35 \leftarrow 34	161 922.747 5	-0.003 4
	36 \leftarrow 35	166 547.692 7	0.019 5
	37 \leftarrow 36	171 172.456 7	-0.017 3
	38 \leftarrow 37	175 797.195 3	0.045 3
	46 \leftarrow 45	212 789.664 0	-0.002 1
	47 \leftarrow 46	217 413.068 6	-0.001 1
$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^0$	48 \leftarrow 47	222 036.313 5	-0.001 9
	49 \leftarrow 48	226 659.399 8	-0.000 2
	12 \leftarrow 11	55 824.237 2	-0.005 2
	13 \leftarrow 12	60 475.956 8	0.004 5
	14 \leftarrow 13	65 127.585 0	-0.002 7
	15 \leftarrow 14	69 779.140 8	-0.002 2
	16 \leftarrow 15	74 430.612 9	0.000 3
	17 \leftarrow 16	79 081.991 9	0.001 1
	18 \leftarrow 17	83 733.277 2	0.005 2
	19 \leftarrow 18	88 384.454 2	0.003 7
	20 \leftarrow 19	93 035.522 3	0.001 7
	21 \leftarrow 20	97 686.477 5	0.000 6
	22 \leftarrow 21	102 337.306 3	-0.007 3
	23 \leftarrow 22	106 988.026 4	0.001 2
	24 \leftarrow 23	111 638.606 1	-0.000 1
	25 \leftarrow 24	116 289.049 3	-0.001 7
	35 \leftarrow 34	162 784.792 4	-0.016 4
	36 \leftarrow 35	167 433.412 8	0.015 2
	37 \leftarrow 36	172 081.782 4	-0.003 5
	38 \leftarrow 37	176 729.979 3	0.010 7
$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^2$	46 \leftarrow 45	213 907.433 2	0.000 1
	47 \leftarrow 46	218 553.541 9	-0.002 4
	48 \leftarrow 47		
	49 \leftarrow 48	227 845.002 9	0.001 4
	12 \leftarrow 11	55 820.460 3	-0.001 7
	13 \leftarrow 12	60 472.028 1	0.000 7
	14 \leftarrow 13	65 123.556 2	-0.003 1
	15 \leftarrow 14	69 775.050 8	-0.004 3
	16 \leftarrow 15	74 426.513 7	0.001 5
	17 \leftarrow 16	79 077.926 6	-0.001 3
	18 \leftarrow 17	83 729.301 0	0.001 2
	19 \leftarrow 18	88 380.628 1	0.003 0
	20 \leftarrow 19	93 031.901 8	0.000 4

	21 ← 20	97 670.431 8	0.001 0		21 ← 20	97 683.124 2	-0.001 7
	22 ← 21	102 319.712 1	0.005 2		22 ← 21	102 334.291 3	-0.004 8
	23 ← 22	106 968.742 4	-0.006 9		23 ← 22	106 985.411 8	0.002 4
	24 ← 23	111 617.544 0	-0.004 7		24 ← 23	111 636.465 5	0.002 5
	25 ← 24	116 266.097 9	0.002 4		25 ← 24	116 287.456 2	0.001 8
	35 ← 34	162 735.823 0	-0.019 0		35 ← 34	162 793.363 6	0.009 9
	36 ← 35	167 381.098 8	0.009 6		36 ← 35	167 443.496 5	0.015 0
	37 ← 36	172 025.989 0	-0.011 6		37 ← 36	172 093.466 1	-0.047 8 *
	38 ← 37	176 670.595 8	0.023 3		38 ← 37	176 743.435 2	-0.012 7
	46 ← 45	213 814.732 6	-0.004 5		46 ← 45	213 939.003 0	-0.005 5
$(\nu_4)^{0e}$	47 ← 46	218 456.212 4	-0.002 2		47 ← 46	218 587.917 9	0.001 9
	48 ← 47	223 097.368 9	0.010 3		48 ← 47	223 236.689 1	-0.003 4
	49 ← 48	227 738.169 3	-0.004 7		49 ← 48	227 885.339 3	0.004 9
	12 ← 11	55 419.265 4	-0.000 1				
	13 ← 12	60 037.353 3	0.002 5				
	14 ← 13	64 655.388 6	-0.002 7				
	15 ← 14	69 273.379 8	-0.003 7				
	16 ← 15	73 891.326 7	0.002 6				
	17 ← 16	78 509.209 2	-0.000 4				
	18 ← 17	83 127.042 2	0.005 7				
	19 ← 18	87 744.805 1	0.003 6				
	20 ← 19	92 362.501 7	0.000 7				
	21 ← 20	96 980.136 6	0.004 8				
	22 ← 21	101 597.685 5	-0.004 9				
	23 ← 22	106 215.168 4	-0.004 9				
	24 ← 23	110 832.574 2	-0.003 1				
	25 ← 24	115 449.900 3	0.001 6				
	35 ← 34	161 617.826 4	-0.007 6				
	36 ← 35	166 234.040 3	0.014 9				
	37 ← 36	170 850.072 6	-0.021 3				
$(\nu_4 + \nu_7^1)^{1e}$	38 ← 37	175 466.034 5	-0.001 7				
	46 ← 45	212 388.639 3	0.006 9				
	47 ← 46	217 003.292 5	0.002 8				
	48 ← 47	221 617.872 6	0.084 8 *				
	49 ← 48	226 232.117 3	-0.006 2				
	12 ← 11	55 663.575 4	-0.005 7	$(\nu_4 + \nu_7^1)^{1f}$	12 ← 11	55 761.634 4	0.003 5
	13 ← 12	60 301.996 4	-0.005 7		13 ← 12	60 408.205 9	0.005 2
	14 ← 13	64 940.362 0	-0.010 7		14 ← 13	65 054.716 0	0.001 5
	15 ← 14	69 578.679 9	-0.008 9		15 ← 14	69 701.166 6	-0.001 7
	16 ← 15	74 216.945 1	-0.001 6		16 ← 15	74 347.560 8	0.003 1
	17 ← 16	78 855.139 1	-0.003 4		17 ← 16	78 993.880 0	0.001 6
	18 ← 17	83 493.273 0	0.000 7		18 ← 17	83 640.135 5	0.009 3
	19 ← 18	88 131.330 5	-0.001 7		19 ← 18	88 286.300 6	0.003 8
	20 ← 19	92 769.320 5	0.002 0		20 ← 19	92 932.389 8	0.003 9
	21 ← 20	97 407.228 2	0.000 9		21 ← 20	97 578.389 4	0.000 0
	22 ← 21	102 045.060 6	0.005 9		22 ← 21	102 224.300 6	-0.002 3
	23 ← 22	106 682.792 7	-0.004 2		23 ← 22	106 870.120 4	-0.001 8
	24 ← 23	111 320.454 7	0.004 6		24 ← 23	111 515.839 4	-0.003 7
	25 ← 24	115 958.015 6	0.005 1		25 ← 24	116 161.462 1	0.000 8
	35 ← 34	162 327.678 3	0.005 6		35 ← 34	162 611.068 2	-0.004 1
	36 ← 35	166 963.998 0	0.036 2		36 ← 35	167 255.243 0	-0.041 3
	38 ← 37	176 236.145 7	0.023 8		38 ← 37	176 543.202 7	-0.042 9
	46 ← 45	213 318.615 8	-0.031 6		46 ← 45	213 688.324 4	0.002 9
	47 ← 46	217 953.235 9	0.021 2		47 ← 46	218 330.635 5	0.008 2
	48 ← 47	222 587.632 9	0.029 2		48 ← 47	222 972.731 9	-0.003 6
	49 ← 48	227 221.783 1	-0.027 5		49 ← 48	227 614.644 7	0.002 7

$(\nu_4 + 2\nu_7^0)^{0e}$							
12 ← 11	55 973.0148	-0.004 4					
13 ← 12	60 637.716 0	-0.006 6					
14 ← 13	65 302.489 6	-0.005 2					
15 ← 14	69 967.337 0	-0.004 2					
16 ← 15	74 632.266 4	-0.000 5					
17 ← 16	79 297.274 7	-0.002 8					
18 ← 17	83 962.385 0	0.007 0					
19 ← 18	88 627.576 0	0.002 3					
20 ← 19	93 292.870 2	0.000 5					
21 ← 20	97 958.278 2	0.007 3					
22 ← 21	102 623.756 1	-0.026 0 *					
23 ← 22	107 289.405 7	-0.002 3					
24 ← 23	111 955.155 4	0.002 4					
25 ← 24	116 621.021 1	-0.000 2					
35 ← 34	163 287.137 3	-0.001 8					
36 ← 35	167 954.525 0	0.001 5					
37 ← 36	172 622.042 6	-0.002 6					
46 ← 45	214 635.046 9	-0.012 8					
47 ← 46	219 303.649 3	0.034 2					
48 ← 47	223 972.206 3	-0.012 6					
49 ← 48	228 640.849 5	-0.008 0					
$(\nu_4 + 2\nu_7^2)^{2e}$				$(\nu_4 + 2\nu_7^2)^{2f}$			
12 ← 11	55 986.070 2	0.001 0		12 ← 11	55 988.803 2	0.001 0	
13 ← 12	60 650.813 4	0.004 3		13 ← 12	60 654.293 4	0.004 7	
14 ← 13	65 315.364 2	-0.000 9		14 ← 13	65 319.715 3	-0.000 7	
15 ← 14	69 979.720 3	-0.002 5		15 ← 14	69 985.077 8	-0.001 7	
16 ← 15	74 643.869 2	0.001 1		16 ← 15	74 650.375 6	0.000 9	
17 ← 16	79 307.786 0	-0.000 9		17 ← 16	79 315.595 7	-0.001 3	
18 ← 17	83 971.474 9	0.009 8		18 ← 17	83 980.747 5	0.005 6	
19 ← 18	88 634.897 9	0.009 1		19 ← 18	88 645.804 1	-0.000 9	
20 ← 19	93 298.045 0	0.000 9		20 ← 19	93 310.780 8	-0.000 8	
21 ← 20	97 960.924 2	0.007 0		21 ← 20	97 975.669 4	0.002 1	
22 ← 21	102 623.756 1	0.261 5 *		22 ← 21	102 640.453 4	-0.004 1	
23 ← 22	107 285.754 1	-0.008 6		23 ← 22	107 305.143 2	-0.004 5	
24 ← 23	111 947.705 5	-0.003 0		24 ← 23	111 969.728 7	-0.004 7	
25 ← 24	116 609.317 5	-0.001 5		25 ← 24	116 634.205 5	-0.004 7	
35 ← 34	163 204.433 0	0.018 9		35 ← 34	163 271.990 5	-0.010 2	
36 ← 35	167 861.590 2	-0.012 9		36 ← 35	167 934.998 6	0.014 6	
37 ← 36	172 518.322 1	-0.016 8		37 ← 36	172 597.797 0	-0.008 0	
46 ← 45	214 408.031 0	0.008 9		46 ← 45	214 555.158 7	-0.004 8	
47 ← 46	219 060.102 1	0.004 0		47 ← 46	219 216.119 2	-0.001 0	
48 ← 47	223 711.719 2	0.002 3		48 ← 47	223 876.866 4	-0.000 2	
49 ← 48	228 362.871 8	-0.011 9		49 ← 48	228 537.405 6	0.007 0	

Tabelle F.3 Zugeordnete α -Typ-Rotationsübergänge von $^{15}\text{NCCNO}$ im Frequenzbereich zwischen 52 und 179 GHz.

	$J' \leftarrow J''$	$\frac{\nu_{\text{exp}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$	$J' \leftarrow J''$	$\frac{\nu_{\text{exp}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$
Grund						
	12 ← 11	53 882.704 5	0.001 6			
	13 ← 12	58 372.756 2	0.003 5			
	14 ← 13	62 862.760 0	-0.000 4			
	15 ← 14	67 352.721 7	-0.001 1			
	16 ← 15	71 842.637 4	0.000 8			
	17 ← 16	76 332.496 1	-0.002 6			

	18 ← 17	80 822.296 5	-0.009 3				
	19 ← 18	85 312.043 9	-0.010 8				
	20 ← 19	89 801.763 7	0.021 5				
	21 ← 20	94 291.368 1	0.003 1				
	22 ← 21	98 780.919 9	-0.000 1				
	23 ← 22	103 270.404 2	0.000 2				
	24 ← 23	107 759.808 1	-0.005 6				
	25 ← 24	112 249.143 0	-0.003 0				
	26 ← 25	116 738.404 3	0.006 6				
	36 ← 35	161 625.759 2	-0.020 1				
	38 ← 37	170 601.944 9	-0.025 8				
	39 ← 38	175 089.904 1	0.018 8				
	47 ← 46	210 988.449 5	0.004 3				
	48 ← 47	215 475.127 7	0.003 6				
	49 ← 48	219 961.648 6	-0.001 7				
	50 ← 49	224 448.024 1	0.003 4				
	51 ← 50	228 934.226 0	-0.006 2				
$(\nu_7^1)^{1e}$	12 ← 11	54 133.291 3	0.001 8	$(\nu_7^1)^{1f}$	12 ← 11	54 232.063 1	-0.000 5
	13 ← 12	58 644.191 3	-0.004 9		13 ← 12	58 751.177 1	0.000 9
	14 ← 13	63 155.050 6	-0.004 0		14 ← 13	63 270.236 3	0.001 8
	15 ← 14	67 665.862 8	0.001 5		15 ← 14	67 789.238 1	0.003 7
	16 ← 15	72 176.619 4	0.007 0		16 ← 15	72 308.177 0	0.005 2
	17 ← 16	76 687.297 5	-0.006 8		17 ← 16	76 827.041 1	-0.001 4
	18 ← 17	81 197.923 2	-0.010 1		18 ← 17	81 345.851 9	0.009 5
	19 ← 18	85 708.501 6	0.005 9		19 ← 18	85 864.567 8	0.000 5
	20 ← 19	90 218.979 8	-0.008 0		20 ← 19	90 383.215 3	0.002 3
	21 ← 20	94 729.415 9	0.009 9		21 ← 20	94 901.770 9	-0.004 6
	22 ← 21	99 239.748 5	0.001 8		22 ← 21	99 420.253 1	0.002 5
	23 ← 22	103 750.004 4	-0.001 7		23 ← 22	103 938.631 4	-0.002 8
	24 ← 23	108 260.173 8	-0.006 8		24 ← 23	108 456.915 4	-0.006 8
	25 ← 24	112 770.271 4	0.004 9		25 ← 24	112 975.108 1	-0.002 3
	26 ← 25	117 280.262 4	0.002 2		26 ← 25	117 493.125 0	-0.069 7 *
	36 ← 35	162 374.320 7	-0.008 1		36 ← 35	162 667.448 6	0.024 0
	37 ← 36	166 883.074 2	0.004 8		37 ← 36	167 184.084 8	-0.011 9
	38 ← 37	171 391.673 0	-0.001 6		38 ← 37	171 700.612 0	-0.004 0
	39 ← 38				39 ← 38	176 216.973 7	-0.004 9
	47 ← 46	211 962.447 1	0.005 7		47 ← 46	212 341.740 8	-0.015 1
	48 ← 47	216 469.509 2	0.011 4		48 ← 47	216 856.529 4	0.001 4
	49 ← 48	220 976.384 2	0.004 2		49 ← 48	221 371.097 6	-0.006 0
	50 ← 49	225 483.079 8	-0.004 9		50 ← 49	225 885.496 4	0.017 6
	51 ← 50	229 989.595 7	-0.012 7		51 ← 50		
$(2\nu_7^0)^{0e}$	12 ← 11	54 443.017 1	0.001 9				
	13 ← 12	58 980.083 2	-0.006 1				
	14 ← 13	63 517.189 5	-0.011 6				
	15 ← 14	68 054.338 4	-0.015 1				
	16 ← 15	72 591.547 3	-0.002 2				
	18 ← 17	81 666.090 6	0.006 7				
	19 ← 18	86 203.425 4	-0.002 7				
	20 ← 19	90 740.830 8	0.003 3				
	21 ← 20	95 278.321 0	0.036 0 *				
	22 ← 21	99 815.816 4	0.013 2				
	23 ← 22	104 353.392 4	0.007 4				
	24 ← 23	108 891.025 3	-0.007 6				
	25 ← 24	113 428.751 8	0.002 3				
	36 ← 35	163 348.771 6	0.021 1				
	37 ← 36	167 887.519 4	0.088 0 *				
	38 ← 37	172 426.190 6	-0.006 1				

$(2\nu_7^2)^{2e}$	39 ← 38	176 965.004 4	-0.041 0 *	$(2\nu_7^2)^{2f}$			
	47 ← 46	213 278.552 6	-0.003 2				
	48 ← 47	217 818.029 8	0.002 8				
	49 ← 48	222 357.538 1	-0.004 7				
	50 ← 49	226 897.098 5	0.002 5				
	12 ← 11	54 461.042 1	0.005 3		12 ← 11	54 463.094 2	0.000 8
	13 ← 12	58 998.828 7	0.005 8		13 ← 12	59 001.433 2	-0.007 7
	14 ← 13	63 536.463 3	0.006 5		14 ← 13	63 539.735 0	0.005 0
	15 ← 14	68 073.915 1	-0.011 7		15 ← 14	68 077.961 9	0.005 7
	16 ← 15	72 611.238 2	0.017 0		16 ← 15	72 616.120 2	0.005 1
	18 ← 17	81 685.197 4	-0.039 0 *		18 ← 17	81 692.210 8	-0.002 0
	19 ← 18	86 221.902 2	-0.031 6 *		19 ← 18	86 230.150 2	0.007 5
	20 ← 19	90 758.476 1	0.067 1 *		20 ← 19	90 767.981 9	-0.005 5
	21 ← 20	95 294.654 5	0.004 1		21 ← 20	95 305.744 6	0.002 2
	22 ← 21	99 830.696 6	0.050 2 *		22 ← 21	99 843.397 2	-0.006 1
	23 ← 22	104 366.388 0	0.002 3		23 ← 22	104 380.965 0	-0.000 6
	24 ← 23	108 901.852 8	-0.004 2		24 ← 23	108 918.406 2	-0.018 6
	25 ← 24	113 436.948 2	-0.100 6 *		25 ← 24	113 455.775 1	-0.001 5
	26 ← 25	117 971.953 3	0.003 0		26 ← 25	117 993.012 9	-0.003 6
	36 ← 35	163 302.638 0	-0.030 2		36 ← 35	163 358.305 7	0.013 6
	37 ← 36	167 833.717 5	0.022 2		37 ← 36	167 894.102 9	0.092 0 *
	38 ← 37	172 364.342 8	0.027 1		38 ← 37	172 429.541 6	-0.023 5
	39 ← 38	176 894.499 6	-0.022 2		39 ← 38	176 965.004 4	0.053 9 *
	47 ← 46				47 ← 46	213 241.447 9	0.008 3
	48 ← 47	217 646.769 4	0.014 3		48 ← 47	217 775.117 1	0.004 9
	49 ← 48	222 172.503 5	-0.019 8		49 ← 48	222 308.559 4	-0.013 8
	50 ← 49	226 697.836 4	0.005 2		50 ← 49	226 841.824 4	0.006 0

Tabelle F.4 Zugeordnete α -Typ-Rotationsübergänge von N^{13}CCNO im Frequenzbereich zwischen 52 und 179 GHz.

$J' \leftarrow J''$	$\frac{\nu_{\text{exp}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$	$J' \leftarrow J''$	$\frac{\nu_{\text{exp}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$
Grund					
12 \leftarrow 11	54 979.745 7	-0.000 1			
13 \leftarrow 12	59 561.208 3	0.000 8			
14 \leftarrow 13	64 142.623 7	-0.001 4			
15 \leftarrow 14	68 723.993 7	-0.001 5			
16 \leftarrow 15	73 305.319 2	0.004 7			
17 \leftarrow 16	77 886.583 5	0.003 9			
19 \leftarrow 18	87 048.940 0	0.006 4			
20 \leftarrow 19	91 630.003 8	-0.012 0			
21 \leftarrow 20	96 211.032 7	0.002 4			
22 \leftarrow 21	100 791.980 3	0.006 5			
23 \leftarrow 22	105 372.830 8	-0.012 0			
24 \leftarrow 23	109 953.632 2	-0.001 9			
25 \leftarrow 24	114 534.347 9	0.003 7			
35 \leftarrow 34	160 336.247 6	-0.001 7			
36 \leftarrow 35	164 915.853 8	0.006 7			
38 \leftarrow 37	174 074.684 1	0.007 8			
39 \leftarrow 38	178 653.897 4	-0.003 9			
46 \leftarrow 45	210 704.671 6	0.042 5 *			
47 \leftarrow 46	215 282.714 4	-0.001 5			
48 \leftarrow 47	219 860.643 2	-0.002 8			
49 \leftarrow 48	224 438.421 6	0.005 6			
50 \leftarrow 49	229 016.020 6	-0.002 1			

$(\nu_7^1)^{1e}$				$(\nu_7^1)^{1f}$			
12 \leftarrow 11	55 235.886 7	-0.001 9		12 \leftarrow 11	55 338.076 4	0.004 4	
13 \leftarrow 12	59 838.671 3	0.002 2		13 \leftarrow 12	59 949.350 9	0.009 7	
14 \leftarrow 13	64 441.395 1	-0.004 2		14 \leftarrow 13	64 560.554 9	0.001 2	
15 \leftarrow 14	69 044.059 8	-0.015 5		15 \leftarrow 14	69 171.704 9	-0.000 2	
16 \leftarrow 15				16 \leftarrow 15	73 782.784 1	-0.006 8	
17 \leftarrow 16	78 249.247 2	-0.001 7		17 \leftarrow 16	78 393.810 7	0.003 7	
18 \leftarrow 17	82 851.740 0	0.001 1		18 \leftarrow 17	83 004.752 8	0.004 0	
19 \leftarrow 18	87 454.158 9	-0.000 4		19 \leftarrow 18	87 615.618 8	0.006 6	
20 \leftarrow 19	92 056.507 9	0.001 8		20 \leftarrow 19	92 226.396 8	0.004 1	
21 \leftarrow 20	96 658.783 0	0.007 4		21 \leftarrow 20	96 837.085 3	-0.000 7	
22 \leftarrow 21	101 260.969 2	0.005 3		22 \leftarrow 21	101 447.684 1	-0.003 8	
23 \leftarrow 22	105 863.058 3	-0.008 9		23 \leftarrow 22	106 058.187 7	-0.006 2	
24 \leftarrow 23	110 465.074 7	-0.007 0		24 \leftarrow 23	110 668.591 3	-0.008 5	
25 \leftarrow 24	115 067.019 3	0.015 8		25 \leftarrow 24	115 278.902 9	0.001 7	
35 \leftarrow 34				35 \leftarrow 34	161 375.223 8	-0.003 7	
36 \leftarrow 35	165 680.995 9	0.053 8 *		36 \leftarrow 35	165 984.085 8	-0.011 6	
37 \leftarrow 36	170 281.452 1	-0.004 4		37 \leftarrow 36	170 592.787 0	-0.024 6	
38 \leftarrow 37	174 881.830 5	0.001 3		38 \leftarrow 37	175 201.390 0	0.024 0	
46 \leftarrow 45	211 679.274 8	0.009 4		46 \leftarrow 45	212 063.543 5	0.001 0	
47 \leftarrow 46	216 278.193 2	-0.003 4		47 \leftarrow 46	216 670.473 8	0.004 0	
48 \leftarrow 47	220 876.946 7	-0.002 7		48 \leftarrow 47	221 277.188 7	-0.006 8	
49 \leftarrow 48	225 475.517 1	-0.002 9		49 \leftarrow 48	225 883.719 6	0.004 1	
$(2\nu_7^0)^{0e}$							
12 \leftarrow 11	55 553.128 6	-0.003 1					
13 \leftarrow 12	60 182.717 0	-0.003 6					
14 \leftarrow 13	64 812.346 7	-0.001 8					
15 \leftarrow 14	69 442.013 9	-0.004 4					
16 \leftarrow 15	74 071.731 6	-0.001 7					
17 \leftarrow 16	78 701.498 9	0.002 6					
18 \leftarrow 17	83 331.314 8	0.004 3					
19 \leftarrow 18	87 961.168 6	-0.010 3					
20 \leftarrow 19	92 591.020 7	-0.083 8 *					
21 \leftarrow 20	97 221.093 3	0.003 1					
22 \leftarrow 21	101 851.150 6	0.011 8					
23 \leftarrow 22	106 481.243 7	-0.009 6					
24 \leftarrow 23	111 111.434 9	-0.001 5					
25 \leftarrow 24	115 741.698 0	0.007 3					
35 \leftarrow 34	162 048.619 9	-0.003 0					
36 \leftarrow 35	166 679.790 0	0.003 8					
37 \leftarrow 36	171 311.050 4	0.013 6					
38 \leftarrow 37	175 942.378 9	0.005 1					
46 \leftarrow 45	212 995.918 7	-0.000 3					
47 \leftarrow 46	217 627.911 0	-0.000 8					
48 \leftarrow 47	222 259.942 8	-0.010 1					
49 \leftarrow 48	226 892.042 8	0.007 8					
$(2\nu_7^2)^{2e}$				$(2\nu_7^2)^{2f}$			
12 \leftarrow 11	55 571.801 5	-0.000 9		12 \leftarrow 11	55 573.941 9	-0.000 1	
13 \leftarrow 12	60 202.125 3	0.000 4		13 \leftarrow 12	60 204.850 4	0.001 6	
14 \leftarrow 13	64 832.288 6	-0.000 1		14 \leftarrow 13	64 835.694 5	0.000 1	
15 \leftarrow 14	69 462.278 0	-0.003 5		15 \leftarrow 14	69 466.471 9	-0.002 3	
16 \leftarrow 15	74 092.091 3	0.000 3		16 \leftarrow 15	74 097.188 0	0.004 5	
17 \leftarrow 16	78 721.702 7	-0.002 4		17 \leftarrow 16	78 727.810 1	-0.007 4	
18 \leftarrow 17	83 351.116 8	0.005 4		18 \leftarrow 17	83 358.375 4	0.003 7	
19 \leftarrow 18	87 980.294 8	-0.003 2		19 \leftarrow 18	87 988.846 6	0.005 3	
20 \leftarrow 19				20 \leftarrow 19	92 619.223 2	0.001 5	
21 \leftarrow 20	97 237.972 4	0.009 2		21 \leftarrow 20	97 249.508 9	0.000 6	
22 \leftarrow 21	101 866.412 1	-0.005 7		22 \leftarrow 21	101 879.692 9	-0.003 4	
23 \leftarrow 22	106 494.601 0	-0.003 4		23 \leftarrow 22	106 509.784 3	0.003 2	

24 ← 23	111 122.507 4	-0.003 9	24 ← 23	111 139.753 1	-0.005 1
25 ← 24	115 750.134 9	0.008 3	25 ← 24	115 769.624 9	0.002 1
35 ← 34	162 007.787 3	-0.003 1	35 ← 34	162 061.064 8	-0.006 0
36 ← 35	166 631.489 0	0.009 8	36 ← 35	166 689.375 7	-0.019 4
37 ← 36	171 254.779 7	0.026 8	37 ← 36	171 317.550 7	-0.001 2
38 ← 37	175 877.586 8	-0.016 6	38 ← 37	175 945.530 8	-0.006 0
46 ← 45	212 844.387 0	0.005 9	46 ← 45	212 962.684 8	-0.003 5
47 ← 46	217 463.138 5	-0.012 3	47 ← 46	217 588.927 9	0.003 5
48 ← 47			48 ← 47	222 214.942 5	-0.001 5
49 ← 48	226 699.276 0	0.003 9	49 ← 48	226 840.747 2	0.004 4

Tabelle F.5 Zugeordnete α -Typ-Rotationübergänge von NCC^{15}NO im Frequenzbereich zwischen 52 und 179 GHz.

$J' \leftarrow J''$	ν_{exp} MHz	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$ MHz	$J' \leftarrow J''$	ν_{exp} MHz	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$ MHz
Grund					
12 ← 11	55 148.550 8	-0.004 5			
13 ← 12	59 744.091 3	0.007 6			
14 ← 13	64 339.564 4	-0.003 6			
15 ← 14	68 935.002 5	-0.002 0			
16 ← 15	73 530.394 8	0.004 7			
17 ← 16	78 125.721 4	0.000 2			
18 ← 17	82 720.995 0	0.000 4			
19 ← 18	87 316.214 9	0.008 2			
20 ← 19	91 911.358 2	0.003 9			
21 ← 20	96 506.434 9	0.001 0			
22 ← 21	101 101.444 7	0.002 5			
23 ← 22	105 696.364 8	-0.011 1			
24 ← 23	110 291.225 0	-0.006 5			
25 ← 24	114 886.004 5	-0.001 2			
35 ← 34	160 828.513 5	-0.020 1			
36 ← 35	165 422.208 3	0.016 6			
37 ← 36	170 015.741 4	0.013 0			
38 ← 37	174 609.132 1	-0.008 3			
46 ← 45	211 351.577 7	0.022 9			
47 ← 46	215 943.687 6	-0.009 9			
48 ← 47	220 535.643 7	-0.039 2			
49 ← 48	225 127.546 7	0.038 8			
50 ← 49	229 719.158 3	-0.010 8			
$(\nu_i^1)^{1e}$			$(\nu_i^1)^{1f}$		
12 ← 11	55 405.844 2	-0.003 2	12 ← 11	55 508.577 7	0.002 6
13 ← 12	60 022.784 0	-0.006 3	13 ← 12	60 134.057 1	0.005 1
14 ← 13	64 639.668 7	-0.014 0	14 ← 13	64 759.470 6	-0.001 2
15 ← 14	69 256.515 9	-0.004 7	15 ← 14	69 384.832 0	0.001 8
16 ← 15	73 873.333 4	0.033 3	16 ← 15	74 010.134 0	0.011 1
17 ← 16	78 490.016 0	-0.001 5	17 ← 16	78 635.344 7	-0.000 7
18 ← 17	83 106.665 5	-0.003 2	18 ← 17	83 260.501 4	0.008 0
19 ← 18	87 723.249 2	-0.000 8	19 ← 18	87 885.566 4	0.003 8
20 ← 19	92 339.751 1	-0.006 4	20 ← 19	92 510.553 3	0.004 8
21 ← 20	96 956.184 1	-0.003 2	21 ← 20	97 135.453 4	0.006 4
22 ← 21	101 572.538 0	0.002 4	22 ← 21	101 760.248 7	-0.004 8
23 ← 22	106 188.794 3	-0.004 3	23 ← 22	106 384.951 7	-0.012 1
24 ← 23	110 804.967 8	-0.004 6	24 ← 23	111 009.566 0	-0.007 5
25 ← 24	115 421.052 2	-0.000 9	25 ← 24	115 634.077 8	-0.000 5
35 ← 34	161 575.918 7	0.014 4	35 ← 34	161 872.384 1	-0.024 9
36 ← 35	166 190.728 9	0.018 5	36 ← 35	166 495.473 7	-0.002 3

$(2\nu_7^0)^{0e}$	37 \leftarrow 36	170 805.384 1	0.006 2		37 \leftarrow 36	171 118.359 0	-0.027 6
	38 \leftarrow 37	175 419.912 6	0.009 5		38 \leftarrow 37	175 741.158 6	0.022 0
	46 \leftarrow 45	212 330.544 1	0.008 2		46 \leftarrow 45	212 716.834 9	-0.015 2
	47 \leftarrow 46	216 943.618 8	0.005 3		47 \leftarrow 46	217 337.964 8	-0.000 8
	48 \leftarrow 47	221 556.635 6	0.123 7 *		48 \leftarrow 47	221 958.904 9	0.026 3
	49 \leftarrow 48	226 169.212 4	-0.015 0		49 \leftarrow 48	226 579.577 2	-0.007 9
	12 \leftarrow 11	55 724.760 2	-0.000 5				
	13 \leftarrow 12	60 368.640 9	-0.014 5				
	14 \leftarrow 13	65 012.578 5	-0.011 3				
	15 \leftarrow 14	69 656.557 6	-0.009 6				
$(2\nu_7^2)^{2e}$	16 \leftarrow 15	74 300.589 8	-0.000 6				
	17 \leftarrow 16	78 944.670 9	0.008 1				
	18 \leftarrow 17	83 588.840 0	0.052 7 *				
	19 \leftarrow 18	88 232.967 7	0.000 7				
	20 \leftarrow 19	92 877.211 7	0.006 7				
	21 \leftarrow 20	97 521.506 6	0.002 4				
	22 \leftarrow 21	102 165.867 7	0.000 0				
	23 \leftarrow 22	106 810.305 2	0.007 1				
	24 \leftarrow 23	111 454.792 3	-0.006 1				
	25 \leftarrow 24	116 099.380 2	0.009 0				
$(2\nu_7^2)^{2e}$	35 \leftarrow 34	162 549.591 6	0.023 3				
	36 \leftarrow 35	167 195.083 1	0.016 1				
	37 \leftarrow 36	171 840.644 4	-0.010 3				
	38 \leftarrow 37	176 486.326 0	-0.004 7				
	46 \leftarrow 45	213 654.627 5	-0.034 8				
	47 \leftarrow 46	218 301.018 1	0.004 3				
	48 \leftarrow 47	222 947.450 5	0.034 2				
	49 \leftarrow 48	227 593.851 9	-0.010 6				
	12 \leftarrow 11	55 743.413 5	0.005 3	$(2\nu_7^2)^{2f}$	12 \leftarrow 11	55 745.573 6	0.000 7
	13 \leftarrow 12	60 388.023 1	-0.002 1		13 \leftarrow 12	60 390.784 1	0.003 1
$(2\nu_7^2)^{2e}$	14 \leftarrow 13	65 032.479 3	-0.002 8		14 \leftarrow 13	65 035.924 8	-0.002 8
	15 \leftarrow 14	69 676.760 5	-0.005 9		15 \leftarrow 14	69 680.991 4	-0.016 6
	16 \leftarrow 15				16 \leftarrow 15	74 326.003 3	-0.014 2
	17 \leftarrow 16	78 964.772 7	0.004 6		17 \leftarrow 16	78 970.956 6	0.005 2
	18 \leftarrow 17	83 608.475 1	0.014 2		18 \leftarrow 17	83 615.803 8	-0.001 3
	19 \leftarrow 18	88 251.920 4	-0.011 6		19 \leftarrow 18	88 260.576 7	0.003 0
	20 \leftarrow 19	92 895.176 2	0.007 0		20 \leftarrow 19	92 905.252 4	-0.000 3
	21 \leftarrow 20	97 538.157 1	-0.003 2		21 \leftarrow 20	97 549.842 7	0.005 3
	22 \leftarrow 21	102 180.891 1	-0.002 1		22 \leftarrow 21	102 194.319 8	-0.003 2
	23 \leftarrow 22	106 823.353 3	-0.002 7		23 \leftarrow 22	106 838.703 9	-0.001 1
$(2\nu_7^2)^{2e}$	24 \leftarrow 23	111 465.539 0	0.002 4		24 \leftarrow 23	111 482.981 3	0.002 7
	25 \leftarrow 24	116 107.437 6	0.014 3		25 \leftarrow 24	116 127.145 5	0.006 3
	35 \leftarrow 34	162 507.661 9	0.009 4		35 \leftarrow 34		
	36 \leftarrow 35	167 145.571 5	-0.009 9		36 \leftarrow 35	167 204.078 8	-0.047 1
	37 \leftarrow 36	171 783.202 9	0.111 1 *		37 \leftarrow 36		
	38 \leftarrow 37	176 420.173 4	-0.002 2		38 \leftarrow 37	176 488.860 4	0.017 6
	46 \leftarrow 45	213 500.676 1	-0.011 0		46 \leftarrow 45	213 620.268 9	0.006 8
	47 \leftarrow 46	218 133.658 1	0.002 7		47 \leftarrow 46	218 260.882 6	0.104 8 *
	48 \leftarrow 47	222 766.142 7	-0.004 3		48 \leftarrow 47	222 901.072 3	-0.003 9
	49 \leftarrow 48	227 398.169 9	0.009 2		49 \leftarrow 48	227 541.152 9	0.000 1

Tabelle F.6 Zugeordnete α -Typ-Rotationsübergänge von NCCN^{18}O im Frequenzbereich zwischen 52 und 179 GHz.

$J' \leftarrow J''$	$\frac{\nu_{\text{exp}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$	$J' \leftarrow J''$	$\frac{\nu_{\text{exp}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$
Grund					
12 \leftarrow 11	52 927.435 6	0.007 4			
13 \leftarrow 12	57 337.965 3	0.087 1 *			
14 \leftarrow 13	61 748.287 7	-0.000 0			
15 \leftarrow 14	66 158.646 8	-0.006 8			
16 \leftarrow 15	70 568.965 8	-0.006 8			
17 \leftarrow 16	74 979.233 2	-0.008 7 *			
19 \leftarrow 18	83 799.683 0	0.064 7 *			
20 \leftarrow 19	88 209.719 6	0.000 2			
21 \leftarrow 20	92 619.763 7	0.005 6			
22 \leftarrow 21	97 029.730 6	-0.001 0			
23 \leftarrow 22	101 439.654 2	0.017 6			
24 \leftarrow 23	105 849.461 5	-0.008 5			
25 \leftarrow 24	110 259.224 4	-0.004 5			
26 \leftarrow 25	114 668.903 3	-0.006 8			
37 \leftarrow 36	163 169.425 6	0.027 0			
39 \leftarrow 38	171 986.294 7	-0.006 8			
40 \leftarrow 39	176 394.581 4	0.007 6			
49 \leftarrow 48	216 063.112 5	-0.001 1			
50 \leftarrow 49	220 469.984 4	-0.033 2			
51 \leftarrow 50	224 876.811 0	0.042 5			
52 \leftarrow 51	229 283.351 6	-0.011 6			
$(\nu_7^1)^{1e}$			$(\nu_7^1)^{1f}$		
13 \leftarrow 12	57 604.490 4	0.016 3	13 \leftarrow 12	57 708.123 4	0.005 7
14 \leftarrow 13	62 035.186 5	-0.176 0 *	14 \leftarrow 13	62 146.963 9	0.013 1
15 \leftarrow 14	66 466.436 6	0.235 7 *	15 \leftarrow 14	66 585.722 8	-0.004 9
16 \leftarrow 15	70 896.988 8	0.003 0	16 \leftarrow 15	71 024.347 2	-0.097 2 *
17 \leftarrow 16	75 327.709 2	-0.004 4	17 \leftarrow 16	75 463.070 6	-0.026 4
19 \leftarrow 18	84 188.988 5	0.004 6	19 \leftarrow 18	84 340.191 9	-0.001 9
20 \leftarrow 19	88 619.514 2	-0.005 1	20 \leftarrow 19	88 778.640 1	0.010 2
21 \leftarrow 20	93 049.984 1	0.000 7	21 \leftarrow 20	93 217.005 5	0.019 5
22 \leftarrow 21	97 480.371 9	-0.000 8	22 \leftarrow 21	97 655.262 4	0.004 4
23 \leftarrow 22	101 910.683 0	-0.000 8	23 \leftarrow 22	102 093.442 6	0.000 6
24 \leftarrow 23	106 340.908 3	-0.004 7	24 \leftarrow 23	106 531.523 0	-0.010 9
25 \leftarrow 24	110 771.051 3	-0.005 6	25 \leftarrow 24	110 969.521 8	-0.008 0
26 \leftarrow 25	115 201.167 1	0.055 2 *	26 \leftarrow 25	115 407.419 8	-0.006 0
36 \leftarrow 35	159 496.024 0	0.019 4	36 \leftarrow 35		
37 \leftarrow 36	163 924.846 7	-0.004 9	37 \leftarrow 36	164 216.574 1	0.015 2
38 \leftarrow 37	168 353.519 5	-0.048 4	38 \leftarrow 37	168 652.973 2	0.024 4
39 \leftarrow 38	172 782.187 5	0.037 2	39 \leftarrow 38	173 089.189 6	0.001 8
48 \leftarrow 47	212 632.799 6	0.003 9	48 \leftarrow 47	213 007.903 4	-0.009 4
49 \leftarrow 48	217 059.856 3	0.006 1	49 \leftarrow 48	217 442.427 5	-0.003 8
50 \leftarrow 49	221 486.726 7	-0.006 7	50 \leftarrow 49	221 876.765 7	0.008 9
51 \leftarrow 50	225 913.440 3	-0.001 7	51 \leftarrow 50		

Tabelle F.7 Extrapolierte Übergangswellenzahlen von NCCNO .

$J'_{k'_a k'_c} \leftarrow J''_{k''_a k''_c}$	$\frac{\tilde{\nu}_{\text{calc}}}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\tilde{\nu}_{\text{calc}} - \tilde{\nu}_{\text{srb}}}{\text{cm}^{-1}}$	$J'_{k'_a k'_c} \leftarrow J''_{k''_a k''_c}$	$\frac{\tilde{\nu}_{\text{calc}}}{\text{cm}^{-1}}$	$\frac{\tilde{\nu}_{\text{calc}} - \tilde{\nu}_{\text{srb}}}{\text{cm}^{-1}}$
$v_7^b = 0 \leftarrow 0$					
1 ₁₁ \leftarrow 2 ₀₂	80.139	-0.112			
2 ₁₂ \leftarrow 3 ₀₃	79.986	-0.112			

$3_{13} \leftarrow 4_{04}$	79.834	-0.112			
$4_{14} \leftarrow 5_{05}$	79.683	-0.112			
$5_{15} \leftarrow 6_{06}$	79.532	-0.112			
$6_{16} \leftarrow 7_{07}$	79.383	-0.111			
$7_{17} \leftarrow 8_{08}$	79.233	-0.111			
$8_{18} \leftarrow 9_{09}$	79.085	-0.111			
$1_{10} \leftarrow 1_{01}$	80.448	-0.112			
$2_{11} \leftarrow 2_{02}$	80.450	-0.112			
$3_{12} \leftarrow 3_{03}$	80.453	-0.112			
$4_{13} \leftarrow 4_{04}$	80.457	-0.112			
$5_{14} \leftarrow 5_{05}$	80.462	-0.112			
$6_{15} \leftarrow 6_{06}$	80.468	-0.112			
$7_{16} \leftarrow 7_{07}$	80.475	-0.111			
$8_{17} \leftarrow 8_{08}$	80.483	-0.111			
$9_{18} \leftarrow 9_{09}$	80.492	-0.111			
$1_{11} \leftarrow 0_{00}$	80.602	-0.112			
$2_{12} \leftarrow 1_{01}$	80.757	-0.112			
$3_{13} \leftarrow 2_{02}$	80.913	-0.112			
$4_{14} \leftarrow 3_{03}$	81.071	-0.112			
$5_{15} \leftarrow 4_{04}$	81.228	-0.112			
$6_{16} \leftarrow 5_{05}$	81.387	-0.112			
$7_{17} \leftarrow 6_{06}$	81.546	-0.112			
$8_{18} \leftarrow 7_{07}$	81.706	-0.111			
$9_{19} \leftarrow 8_{08}$	81.867	-0.111			
$2_{21} \leftarrow 3_{13}$	83.384	0.102	$2_{20} \leftarrow 3_{12}$	83.382	0.102
$3_{22} \leftarrow 4_{14}$	83.232	0.102	$3_{21} \leftarrow 4_{13}$	83.229	0.102
$4_{23} \leftarrow 5_{15}$	83.081	0.102	$4_{22} \leftarrow 5_{14}$	83.077	0.102
$5_{24} \leftarrow 6_{16}$	82.931	0.102	$5_{23} \leftarrow 6_{15}$	82.925	0.102
$6_{25} \leftarrow 7_{17}$	82.782	0.102	$6_{24} \leftarrow 7_{16}$	82.774	0.102
$7_{26} \leftarrow 8_{18}$	82.633	0.102	$7_{25} \leftarrow 8_{17}$	82.623	0.102
$8_{27} \leftarrow 9_{19}$	82.486	0.102	$8_{26} \leftarrow 9_{18}$	82.473	0.103
$2_{20} \leftarrow 2_{12}$	83.849	0.102	$2_{21} \leftarrow 2_{11}$	83.848	0.102
$3_{21} \leftarrow 3_{13}$	83.852	0.102	$3_{22} \leftarrow 3_{12}$	83.850	0.102
$4_{22} \leftarrow 4_{14}$	83.855	0.102	$4_{23} \leftarrow 4_{13}$	83.852	0.102
$5_{23} \leftarrow 5_{15}$	83.860	0.102	$5_{24} \leftarrow 5_{14}$	83.856	0.102
$6_{24} \leftarrow 6_{16}$	83.866	0.102	$6_{25} \leftarrow 6_{15}$	83.860	0.102
$7_{25} \leftarrow 7_{17}$	83.873	0.102	$7_{26} \leftarrow 7_{16}$	83.864	0.102
$8_{26} \leftarrow 8_{18}$	83.880	0.102	$8_{27} \leftarrow 8_{17}$	83.870	0.103
$9_{27} \leftarrow 9_{19}$	83.889	0.103	$9_{28} \leftarrow 9_{18}$	83.876	0.103
$2_{21} \leftarrow 1_{11}$	84.159	0.102	$2_{20} \leftarrow 1_{10}$	84.158	0.102
$3_{22} \leftarrow 2_{12}$	84.316	0.102	$3_{21} \leftarrow 2_{11}$	84.315	0.102
$4_{23} \leftarrow 3_{13}$	84.475	0.102	$4_{22} \leftarrow 3_{12}$	84.473	0.102
$5_{24} \leftarrow 4_{14}$	84.635	0.102	$5_{23} \leftarrow 4_{13}$	84.632	0.102
$6_{25} \leftarrow 5_{15}$	84.795	0.102	$6_{24} \leftarrow 5_{14}$	84.791	0.102
$7_{26} \leftarrow 6_{16}$	84.957	0.102	$7_{25} \leftarrow 6_{15}$	84.951	0.102
$8_{27} \leftarrow 7_{17}$	85.119	0.102	$8_{26} \leftarrow 7_{16}$	85.111	0.103
$9_{28} \leftarrow 8_{18}$	85.283	0.103	$9_{27} \leftarrow 8_{17}$	85.272	0.103
$3_{31} \leftarrow 4_{23}$	86.186	0.168	$3_{30} \leftarrow 4_{22}$	86.186	0.168
$4_{32} \leftarrow 5_{24}$	86.033	0.168	$4_{31} \leftarrow 5_{23}$	86.033	0.168
$5_{33} \leftarrow 6_{25}$	85.881	0.168	$5_{32} \leftarrow 6_{24}$	85.881	0.168
$6_{34} \leftarrow 7_{26}$	85.730	0.168	$6_{33} \leftarrow 7_{25}$	85.730	0.168
$7_{35} \leftarrow 8_{27}$	85.579	0.168	$7_{34} \leftarrow 8_{26}$	85.579	0.168
$8_{36} \leftarrow 9_{28}$	85.429	0.168	$8_{35} \leftarrow 9_{27}$	85.429	0.168
$3_{30} \leftarrow 3_{22}$	86.809	0.168	$3_{31} \leftarrow 3_{21}$	86.809	0.168
$4_{31} \leftarrow 4_{23}$	86.812	0.168	$4_{32} \leftarrow 4_{22}$	86.812	0.168
$5_{32} \leftarrow 5_{24}$	86.816	0.168	$5_{33} \leftarrow 5_{23}$	86.816	0.168
$6_{33} \leftarrow 6_{25}$	86.820	0.168	$6_{34} \leftarrow 6_{24}$	86.820	0.168
$7_{34} \leftarrow 7_{26}$	86.826	0.168	$7_{35} \leftarrow 7_{25}$	86.826	0.168

$8_{35} \leftarrow 8_{27}$	86.832	0.168	$8_{36} \leftarrow 8_{26}$	86.832	0.168
$9_{36} \leftarrow 9_{28}$	86.839	0.168	$9_{37} \leftarrow 9_{27}$	86.839	0.168
$3_{31} \leftarrow 2_{21}$	87.276	0.168	$3_{30} \leftarrow 2_{20}$	87.276	0.168
$4_{32} \leftarrow 3_{22}$	87.435	0.168	$4_{31} \leftarrow 3_{21}$	87.435	0.168
$5_{33} \leftarrow 4_{23}$	87.595	0.168	$5_{32} \leftarrow 4_{22}$	87.595	0.168
$6_{34} \leftarrow 5_{24}$	87.755	0.168	$6_{33} \leftarrow 5_{23}$	87.755	0.168
$7_{35} \leftarrow 6_{25}$	87.917	0.168	$7_{34} \leftarrow 6_{24}$	87.917	0.168
$8_{36} \leftarrow 7_{26}$	88.079	0.168	$8_{35} \leftarrow 7_{25}$	88.079	0.168
$9_{37} \leftarrow 8_{27}$	88.241	0.168	$9_{36} \leftarrow 8_{26}$	88.241	0.168
$4_{41} \leftarrow 5_{33}$	88.650	0.129	$4_{40} \leftarrow 5_{32}$	88.650	0.129
$5_{42} \leftarrow 6_{34}$	88.497	0.129	$5_{41} \leftarrow 6_{33}$	88.497	0.129
$6_{43} \leftarrow 7_{35}$	88.344	0.129	$6_{42} \leftarrow 7_{34}$	88.344	0.129
$7_{44} \leftarrow 8_{36}$	88.193	0.129	$7_{43} \leftarrow 8_{35}$	88.193	0.129
$8_{45} \leftarrow 9_{37}$	88.042	0.129	$8_{44} \leftarrow 9_{36}$	88.042	0.129
$4_{40} \leftarrow 4_{32}$	89.433	0.129	$4_{41} \leftarrow 4_{31}$	89.433	0.129
$5_{41} \leftarrow 5_{33}$	89.436	0.129	$5_{42} \leftarrow 5_{32}$	89.436	0.129
$6_{42} \leftarrow 6_{34}$	89.441	0.129	$6_{43} \leftarrow 6_{33}$	89.441	0.129
$7_{43} \leftarrow 7_{35}$	89.446	0.129	$7_{44} \leftarrow 7_{34}$	89.446	0.129
$8_{44} \leftarrow 8_{36}$	89.452	0.129	$8_{45} \leftarrow 8_{35}$	89.452	0.129
$9_{45} \leftarrow 9_{37}$	89.458	0.129	$9_{46} \leftarrow 9_{36}$	89.458	0.129
$4_{41} \leftarrow 3_{31}$	90.059	0.129	$4_{40} \leftarrow 3_{30}$	90.059	0.129
$5_{42} \leftarrow 4_{32}$	90.219	0.129	$5_{41} \leftarrow 4_{31}$	90.219	0.129
$6_{43} \leftarrow 5_{33}$	90.380	0.129	$6_{42} \leftarrow 5_{32}$	90.380	0.129
$7_{44} \leftarrow 6_{34}$	90.542	0.129	$7_{43} \leftarrow 6_{33}$	90.542	0.129
$8_{45} \leftarrow 7_{35}$	90.704	0.129	$8_{44} \leftarrow 7_{34}$	90.704	0.129
$9_{46} \leftarrow 8_{36}$	90.868	0.129	$9_{45} \leftarrow 8_{35}$	90.868	0.129
$5_{51} \leftarrow 6_{43}$	90.845	0.015	$5_{50} \leftarrow 6_{42}$	90.845	0.015
$6_{52} \leftarrow 7_{44}$	90.692	0.015	$6_{51} \leftarrow 7_{43}$	90.692	0.015
$7_{53} \leftarrow 8_{45}$	90.540	0.015	$7_{52} \leftarrow 8_{44}$	90.540	0.015
$8_{54} \leftarrow 9_{46}$	90.388	0.015	$8_{53} \leftarrow 9_{45}$	90.388	0.015
$5_{50} \leftarrow 5_{42}$	91.789	0.015	$5_{51} \leftarrow 5_{41}$	91.789	0.015
$6_{51} \leftarrow 6_{43}$	91.793	0.015	$6_{52} \leftarrow 6_{42}$	91.793	0.015
$7_{52} \leftarrow 7_{44}$	91.798	0.015	$7_{53} \leftarrow 7_{43}$	91.798	0.015
$8_{53} \leftarrow 8_{45}$	91.804	0.015	$8_{54} \leftarrow 8_{44}$	91.804	0.015
$9_{54} \leftarrow 9_{46}$	91.810	0.015	$9_{55} \leftarrow 9_{45}$	91.810	0.015
$5_{51} \leftarrow 4_{41}$	92.576	0.015	$5_{50} \leftarrow 4_{40}$	92.576	0.015
$6_{52} \leftarrow 5_{42}$	92.737	0.015	$6_{51} \leftarrow 5_{41}$	92.737	0.015
$7_{53} \leftarrow 6_{43}$	92.900	0.015	$7_{52} \leftarrow 6_{42}$	92.900	0.015
$8_{54} \leftarrow 7_{44}$	93.063	0.015	$8_{53} \leftarrow 7_{43}$	93.063	0.015
$9_{55} \leftarrow 8_{45}$	93.226	0.015	$9_{54} \leftarrow 8_{44}$	93.226	0.015
$v_7^b = 1 \leftarrow 0$					
$0_{00} \leftarrow 1_{11}$	85.517	0.132			
$1_{01} \leftarrow 2_{12}$	85.363	0.132			
$2_{02} \leftarrow 3_{13}$	85.210	0.132			
$3_{03} \leftarrow 4_{14}$	85.057	0.132			
$4_{04} \leftarrow 5_{15}$	84.906	0.132			
$5_{05} \leftarrow 6_{16}$	84.756	0.132			
$6_{06} \leftarrow 7_{17}$	84.606	0.132			
$7_{07} \leftarrow 8_{18}$	84.457	0.132			
$8_{08} \leftarrow 9_{19}$	84.310	0.132			
$1_{01} \leftarrow 1_{10}$	85.672	0.132			
$2_{02} \leftarrow 2_{11}$	85.673	0.132			
$3_{03} \leftarrow 3_{12}$	85.675	0.132			
$4_{04} \leftarrow 4_{13}$	85.678	0.132			
$5_{05} \leftarrow 5_{14}$	85.681	0.132			
$6_{06} \leftarrow 6_{15}$	85.684	0.132			
$7_{07} \leftarrow 7_{16}$	85.688	0.132			
$8_{08} \leftarrow 8_{17}$	85.693	0.132			

	$9_{09} \leftarrow 9_{18}$	85.699	0.132		
	$2_{02} \leftarrow 1_{11}$	85.984	0.132		
	$3_{03} \leftarrow 2_{12}$	86.142	0.132		
	$4_{04} \leftarrow 3_{13}$	86.300	0.132		
	$5_{05} \leftarrow 4_{14}$	86.459	0.132		
	$6_{06} \leftarrow 5_{15}$	86.620	0.132		
	$7_{07} \leftarrow 6_{16}$	86.781	0.132		
	$8_{08} \leftarrow 7_{17}$	86.943	0.132		
	$9_{09} \leftarrow 8_{18}$	87.106	0.131		
$v_7^b = 1 \leftarrow 1$					
	$1_{11} \leftarrow 2_{02}$	87.527	-0.099		
	$2_{12} \leftarrow 3_{03}$	87.372	-0.099		
	$3_{13} \leftarrow 4_{04}$	87.217	-0.099		
	$4_{14} \leftarrow 5_{05}$	87.063	-0.099		
	$5_{15} \leftarrow 6_{06}$	86.910	-0.099		
	$6_{16} \leftarrow 7_{07}$	86.757	-0.099		
	$7_{17} \leftarrow 8_{08}$	86.604	-0.099		
	$8_{18} \leftarrow 9_{09}$	86.452	-0.099		
	$1_{10} \leftarrow 1_{01}$	87.839	-0.099		
	$2_{11} \leftarrow 2_{02}$	87.841	-0.099		
	$3_{12} \leftarrow 3_{03}$	87.844	-0.099		
	$4_{13} \leftarrow 4_{04}$	87.848	-0.099		
	$5_{14} \leftarrow 5_{05}$	87.853	-0.099		
	$6_{15} \leftarrow 6_{06}$	87.859	-0.099		
	$7_{16} \leftarrow 7_{07}$	87.866	-0.099		
	$8_{17} \leftarrow 8_{08}$	87.874	-0.099		
	$9_{18} \leftarrow 9_{09}$	87.883	-0.099		
	$1_{11} \leftarrow 0_{00}$	87.994	-0.099		
	$2_{12} \leftarrow 1_{01}$	88.151	-0.099		
	$3_{13} \leftarrow 2_{02}$	88.308	-0.099		
	$4_{14} \leftarrow 3_{03}$	88.465	-0.099		
	$5_{15} \leftarrow 4_{04}$	88.623	-0.099		
	$6_{16} \leftarrow 5_{05}$	88.782	-0.099		
	$7_{17} \leftarrow 6_{06}$	88.941	-0.099		
	$8_{18} \leftarrow 7_{07}$	89.100	-0.099		
	$9_{19} \leftarrow 8_{08}$	89.260	-0.099		
	$2_{21} \leftarrow 3_{13}$	89.464	-0.304	$2_{20} \leftarrow 3_{12}$	89.461 -0.304
	$3_{22} \leftarrow 4_{14}$	89.310	-0.304	$3_{21} \leftarrow 4_{13}$	89.305 -0.304
	$4_{23} \leftarrow 5_{15}$	89.158	-0.304	$4_{22} \leftarrow 5_{14}$	89.150 -0.304
	$5_{24} \leftarrow 6_{16}$	89.007	-0.304	$5_{23} \leftarrow 6_{15}$	88.996 -0.304
	$6_{25} \leftarrow 7_{17}$	88.856	-0.304	$6_{24} \leftarrow 7_{16}$	88.841 -0.304
	$7_{26} \leftarrow 8_{18}$	88.707	-0.304	$7_{25} \leftarrow 8_{17}$	88.688 -0.304
	$8_{27} \leftarrow 9_{19}$	88.558	-0.304	$8_{26} \leftarrow 9_{18}$	88.534 -0.304
	$2_{20} \leftarrow 2_{12}$	89.932	-0.304	$2_{21} \leftarrow 2_{11}$	89.931 -0.304
	$3_{21} \leftarrow 3_{13}$	89.935	-0.304	$3_{22} \leftarrow 3_{12}$	89.932 -0.304
	$4_{22} \leftarrow 4_{14}$	89.939	-0.304	$4_{23} \leftarrow 4_{13}$	89.934 -0.304
	$5_{23} \leftarrow 5_{15}$	89.944	-0.304	$5_{24} \leftarrow 5_{14}$	89.936 -0.304
	$6_{24} \leftarrow 6_{16}$	89.950	-0.304	$6_{25} \leftarrow 6_{15}$	89.939 -0.304
	$7_{25} \leftarrow 7_{17}$	89.957	-0.304	$7_{26} \leftarrow 7_{16}$	89.942 -0.304
	$8_{26} \leftarrow 8_{18}$	89.965	-0.304	$8_{27} \leftarrow 8_{17}$	89.945 -0.304
	$9_{27} \leftarrow 9_{19}$	89.974	-0.304	$9_{28} \leftarrow 9_{18}$	89.949 -0.304
	$2_{21} \leftarrow 1_{11}$	90.245	-0.304	$2_{20} \leftarrow 1_{10}$	90.244 -0.304
	$3_{22} \leftarrow 2_{12}$	90.404	-0.304	$3_{21} \leftarrow 2_{11}$	90.403 -0.304
	$4_{23} \leftarrow 3_{13}$	90.564	-0.304	$4_{22} \leftarrow 3_{12}$	90.561 -0.304
	$5_{24} \leftarrow 4_{14}$	90.725	-0.304	$5_{23} \leftarrow 4_{13}$	90.720 -0.304
	$6_{25} \leftarrow 5_{15}$	90.887	-0.304	$6_{24} \leftarrow 5_{14}$	90.879 -0.304
	$7_{26} \leftarrow 6_{16}$	91.050	-0.304	$7_{25} \leftarrow 6_{15}$	91.039 -0.304
	$8_{27} \leftarrow 7_{17}$	91.214	-0.304	$8_{26} \leftarrow 7_{16}$	91.200 -0.304

$$9_{28} \leftarrow 8_{18} \quad 91.379 \quad -0.304 \qquad 9_{27} \leftarrow 8_{17} \quad 91.360 \quad -0.304$$

Tabelle F.8 Extrapolierte Übergangsfrequenzen von NCCNO.

	$J'_{k_a k'_c} \leftarrow J''_{k_a k''_c}$	$\frac{\nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{srb}}}{\text{MHz}}$	$J'_{k_a k'_c} \leftarrow J''_{k_a k''_c}$	$\frac{\nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{srb}}}{\text{MHz}}$
$v_7^b = 0$						
	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	4 621.996	-0.389			
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	9 243.988	-0.780			
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	13 865.974	-1.177			
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	18 487.949	-1.581			
	$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	23 109.910	-1.995			
	$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	27 731.854	-2.423			
	$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	32 353.778	-2.865			
	$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	36 975.677	-3.326			
	$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	41 597.549	-3.807			
	$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	9 287.022	0.181	$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	9 304.363	0.101
	$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	13 930.523	0.264	$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	13 956.533	0.144
	$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	18 574.012	0.340	$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	18 608.690	0.180
	$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	23 217.485	0.405	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	23 260.829	0.205
	$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	27 860.939	0.457	$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	27 912.946	0.217
	$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	32 504.369	0.494	$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	32 565.036	0.214
	$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	37 147.772	0.511	$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	37 217.096	0.191
	$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	41 791.143	0.508	$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	41 869.119	0.148
	$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	14 015.947	0.717	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	14 015.977	0.717
	$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	18 687.871	0.943	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	18 687.947	0.943
	$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	23 359.746	1.158	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	23 359.898	1.159
	$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	28 031.558	1.359	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	28 031.825	1.361
	$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	32 703.297	1.544	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	32 703.724	1.547
	$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	37 374.948	1.710	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	37 375.588	1.714
	$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	42 046.500	1.854	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	42 047.415	1.860
	$4_{32} \leftarrow 3_{31}$	18 779.415	0.995	$4_{31} \leftarrow 3_{30}$	18 779.415	0.995
	$5_{33} \leftarrow 4_{32}$	23 474.203	1.221	$5_{32} \leftarrow 4_{31}$	23 474.203	1.221
	$6_{34} \leftarrow 5_{33}$	28 168.947	1.432	$6_{33} \leftarrow 5_{32}$	28 168.948	1.432
	$7_{35} \leftarrow 6_{34}$	32 863.640	1.624	$7_{34} \leftarrow 6_{33}$	32 863.641	1.624
	$8_{36} \leftarrow 7_{35}$	37 558.271	1.794	$8_{35} \leftarrow 7_{34}$	37 558.273	1.794
	$9_{37} \leftarrow 8_{36}$	42 252.832	1.939	$9_{36} \leftarrow 8_{35}$	42 252.836	1.940
	$5_{42} \leftarrow 4_{41}$	23 583.609	0.878	$5_{41} \leftarrow 4_{40}$	23 583.609	0.878
	$6_{43} \leftarrow 5_{42}$	28 300.228	1.015	$6_{42} \leftarrow 5_{41}$	28 300.228	1.015
	$7_{44} \leftarrow 6_{43}$	33 016.789	1.131	$7_{43} \leftarrow 6_{42}$	33 016.789	1.131
	$8_{45} \leftarrow 7_{44}$	37 733.285	1.222	$8_{44} \leftarrow 7_{43}$	37 733.285	1.222
	$9_{46} \leftarrow 8_{45}$	42 449.705	1.286	$9_{45} \leftarrow 8_{44}$	42 449.705	1.286
	$6_{52} \leftarrow 5_{51}$	28 426.724	0.378	$6_{51} \leftarrow 5_{50}$	28 426.724	0.378
	$7_{53} \leftarrow 6_{52}$	33 164.353	0.379	$7_{52} \leftarrow 6_{51}$	33 164.353	0.379
	$8_{54} \leftarrow 7_{53}$	37 901.910	0.352	$8_{53} \leftarrow 7_{52}$	37 901.910	0.352
	$9_{55} \leftarrow 8_{54}$	42 639.384	0.292	$9_{54} \leftarrow 8_{53}$	42 639.384	0.292
	$7_{62} \leftarrow 6_{61}$	33 307.336	-0.437	$7_{61} \leftarrow 6_{60}$	33 307.336	-0.437
	$8_{63} \leftarrow 7_{62}$	38 065.294	-0.596	$8_{62} \leftarrow 7_{61}$	38 065.294	-0.596
	$9_{64} \leftarrow 8_{63}$	42 823.159	-0.795	$9_{63} \leftarrow 8_{62}$	42 823.159	-0.795
$v_7^b = 1$						
	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	4 670.070	-0.082			
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	9 340.143	-0.167			
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	14 010.222	-0.257			
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	18 680.310	-0.355			
	$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	23 350.410	-0.464			
	$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	28 020.526	-0.585			
	$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	32 690.659	-0.723			

$v_7^b = 2$	$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	37 360.814	-0.878		
	$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	42 030.994	-1.054		
	$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	9 367.504	-0.147	$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	9 399.945 -0.241
	$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	14 051.252	-0.226	$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	14 099.913 -0.367
	$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	18 734.998	-0.313	$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	18 799.875 -0.500
	$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	23 418.738	-0.409	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	23 499.828 -0.643
	$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	28 102.473	-0.517	$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	28 199.772 -0.798
	$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	32 786.201	-0.638	$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	32 899.705 -0.967
	$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	37 469.921	-0.777	$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	37 599.623 -1.153
	$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	42 153.632	-0.934	$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	42 299.525 -1.357
	$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	14 139.223	-0.240	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	14 139.352 -0.218
	$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	18 852.140	-0.355	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	18 852.461 -0.300
	$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	23 564.922	-0.499	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	23 565.563 -0.391
	$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	28 277.534	-0.681	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	28 278.657 -0.492
	$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	32 989.944	-0.908	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	32 991.740 -0.605
	$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	37 702.117	-1.188	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	37 704.812 -0.733
	$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	42 414.020	-1.527	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	42 417.870 -0.877
	$4_{32} \leftarrow 3_{31}$	18 935.239	-0.188	$4_{31} \leftarrow 3_{30}$	18 935.240 -0.188
	$5_{33} \leftarrow 4_{32}$	23 668.940	-0.272	$5_{32} \leftarrow 4_{31}$	23 668.942 -0.271
	$6_{34} \leftarrow 5_{33}$	28 402.568	-0.380	$6_{33} \leftarrow 5_{32}$	28 402.572 -0.378
	$7_{35} \leftarrow 6_{34}$	33 136.108	-0.519	$7_{34} \leftarrow 6_{33}$	33 136.118 -0.514
	$8_{36} \leftarrow 7_{35}$	37 869.544	-0.692	$8_{35} \leftarrow 7_{34}$	37 869.564 -0.684
	$9_{37} \leftarrow 8_{36}$	42 602.861	-0.907	$9_{36} \leftarrow 8_{35}$	42 602.898 -0.891
	$5_{42} \leftarrow 4_{41}$	23 770.099	-0.088	$5_{41} \leftarrow 4_{40}$	23 770.099 -0.088
	$6_{43} \leftarrow 5_{42}$	28 523.962	-0.165	$6_{42} \leftarrow 5_{41}$	28 523.962 -0.165
	$7_{44} \leftarrow 6_{43}$	33 277.739	-0.275	$7_{43} \leftarrow 6_{42}$	33 277.739 -0.275
	$8_{45} \leftarrow 7_{44}$	38 031.416	-0.423	$8_{44} \leftarrow 7_{43}$	38 031.416 -0.423
	$9_{46} \leftarrow 8_{45}$	42 784.979	-0.615	$9_{45} \leftarrow 8_{44}$	42 784.979 -0.615
$v_7^b = 2$	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	4 711.839	-0.197		
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	9 423.705	-0.391		
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	14 135.625	-0.579		
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	18 847.625	-0.760		
	$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	23 559.731	-0.930		
	$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	28 271.972	-1.087		
	$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	32 984.374	-1.228		
	$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	37 696.963	-1.351		
	$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	42 409.766	-1.452		
	$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	9 440.011	-0.459	$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	9 486.776 -0.260
	$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	14 160.036	-0.687	$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	14 230.181 -0.388
	$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	18 880.084	-0.914	$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	18 973.605 -0.516
	$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	23 600.164	-1.139	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	23 717.057 -0.643
	$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	28 320.283	-1.361	$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	28 460.542 -0.767
	$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	33 040.451	-1.580	$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	33 204.066 -0.891
	$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	37 760.675	-1.795	$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	37 947.635 -1.012
	$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	42 480.966	-2.005	$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	42 691.256 -1.132
	$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	14 253.617	-0.430	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	14 253.983 -0.315
	$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	19 004.429	-0.701	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	19 005.344 -0.413
	$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	23 754.904	-1.081	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	23 756.735 -0.504
	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	28 508.162	-0.588	$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	28 504.958 -1.597
	$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	33 254.507	-2.277	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	33 259.633 -0.662
	$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	38 003.468	-3.147	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	38 011.155 -0.726
	$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	42 751.758	-4.233	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	42 762.736 -0.776
$v_7^b = 3$	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	4 750.382	-0.157		
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	9 500.849	-0.287		
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	14 251.488	-0.366		
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	19 002.384	-0.368		

$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	23 753.622	-0.265
$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	28 505.288	-0.033
$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	33 257.467	0.353
$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	38 010.244	0.921
$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	42 763.703	1.693

Tabelle F.9 Extrapolierte Übergangsfrequenzen von $^{15}\text{NCCNO}$.

$J'_{k_a k'_c} \leftarrow J''_{k_a k'_c}$	ν_{calc} MHz	$\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{srb}}$ MHz	$J'_{k_a k'_c} \leftarrow J''_{k_a k'_c}$	ν_{calc} MHz	$\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{srb}}$ MHz
$v_7^b = 0$					
$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	4 490.302	-0.344			
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	8 980.600	-0.690			
$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	13 470.892	-1.042			
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	17 961.174	-1.400			
$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	22 451.443	-1.768			
$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	26 941.696	-2.148			
$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	31 431.930	-2.543			
$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	35 922.141	-2.954			
$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	40 412.326	-3.385			
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	9 022.386	0.249	$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	9 038.872	0.164
$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	13 533.569	0.367	$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	13 558.297	0.240
$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	18 044.742	0.478	$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	18 077.711	0.309
$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	22 555.900	0.579	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	22 597.107	0.367
$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	27 067.039	0.668	$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	27 116.482	0.413
$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	31 578.156	0.742	$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	31 635.833	0.445
$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	36 089.247	0.799	$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	36 155.154	0.458
$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	40 600.309	0.836	$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	40 674.441	0.452
$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	13 616.047	0.836	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	13 616.075	0.837
$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	18 154.674	1.103	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	18 154.746	1.104
$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	22 693.255	1.358	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	22 693.399	1.361
$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	27 231.778	1.601	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	27 232.029	1.606
$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	31 770.230	1.827	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	31 770.633	1.835
$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	36 308.601	2.035	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	36 309.205	2.047
$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	40 846.878	2.221	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	40 847.741	2.238
$v_7^b = 1$					
$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	4 536.849	-0.021			
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	9 073.701	-0.045			
$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	13 610.558	-0.073			
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	18 147.424	-0.109			
$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	22 684.302	-0.154			
$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	27 221.194	-0.210			
$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	31 758.103	-0.281			
$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	36 295.033	-0.368			
$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	40 831.985	-0.474			

Tabelle F.10 Extrapolierte Übergangsfrequenzen von N^{13}CCNO .

$J'_{k_a k'_c} \leftarrow J''_{k_a k'_c}$	ν_{calc} MHz	$\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{srb}}$ MHz	$J'_{k_a k'_c} \leftarrow J''_{k_a k'_c}$	ν_{calc} MHz	$\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{srb}}$ MHz
$v_7^b = 0$					
$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	4 581.726	-0.301			
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	9 163.448	-0.605			
$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	13 745.164	-0.914			
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	18 326.869	-1.231			
$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	22 908.561	-1.557			
$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	27 490.236	-1.896			

$v_7^b = 1$	$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	32 071.891	-2.251			
	$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	36 653.522	-2.623			
	$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	41 235.126	-3.015			
	$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	9 206.161	0.276	$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	9 223.216	0.202
	$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	13 809.231	0.408	$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	13 834.813	0.296
	$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	18 412.290	0.532	$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	18 446.396	0.382
	$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	23 015.334	0.645	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	23 057.963	0.458
	$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	27 618.358	0.746	$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	27 669.507	0.522
	$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	32 221.359	0.831	$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	32 281.026	0.569
	$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	36 824.333	0.898	$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	36 892.513	0.598
	$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	41 427.276	0.945	$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	41 503.966	0.607
	$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	13 893.771	0.740	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	13 893.801	0.740
	$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	18 524.971	0.974	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	18 525.046	0.975
	$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	23 156.123	1.197	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	23 156.272	1.199
	$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	27 787.213	1.407	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	27 787.475	1.409
	$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	32 418.231	1.600	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	32 418.649	1.604
	$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	37 049.163	1.774	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	37 049.791	1.780
	$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	41 679.998	1.926	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	41 680.895	1.936
	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	4 629.356	-0.076			
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	9 258.715	-0.155			
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	13 888.080	-0.239			
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	18 517.453	-0.331			
	$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	23 146.839	-0.432			
	$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	27 776.240	-0.547			
	$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	32 405.658	-0.676			
	$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	37 035.097	-0.823			
	$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	41 664.560	-0.991			

Tabelle F.11 Extrapolierte Übergangsfrequenzen von NCC^{15}NO .

$J'_{k_a k'_c} \leftarrow J''_{k_a k''_c}$	$\frac{\nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{srb}}}{\text{MHz}}$	$J'_{k_a k'_c} \leftarrow J''_{k_a k''_c}$	$\frac{\nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{srb}}}{\text{MHz}}$
$v_7^{\text{b}} = 0$					
$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	4 595.794	-0.316			
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	9 191.585	-0.634			
$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	13 787.368	-0.957			
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	18 383.142	-1.288			
$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	22 978.902	-1.628			
$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	27 574.645	-1.982			
$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	32 170.367	-2.351			
$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	36 766.066	-2.737			
$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	41 361.737	-3.144			
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	9 234.488	0.281	$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	9 251.634	0.198
$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	13 851.722	0.415	$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	13 877.440	0.291
$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	18 468.944	0.541	$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	18 503.233	0.376
$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	23 086.151	0.657	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	23 129.008	0.450
$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	27 703.339	0.760	$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	27 754.761	0.511
$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	32 320.503	0.848	$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	32 380.488	0.557
$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	36 937.640	0.917	$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	37 006.185	0.584
$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	41 554.746	0.966	$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	41 631.846	0.591
$3_{22} \leftarrow 2_{21}$	13 936.680	0.799	$3_{21} \leftarrow 2_{20}$	13 936.711	0.799
$4_{23} \leftarrow 3_{22}$	18 582.183	1.052	$4_{22} \leftarrow 3_{21}$	18 582.259	1.053
$5_{24} \leftarrow 4_{23}$	23 227.637	1.295	$5_{23} \leftarrow 4_{22}$	23 227.788	1.297
$6_{25} \leftarrow 5_{24}$	27 873.029	1.524	$6_{24} \leftarrow 5_{23}$	27 873.294	1.527
$7_{26} \leftarrow 6_{25}$	32 518.347	1.736	$7_{25} \leftarrow 6_{24}$	32 518.771	1.741
$8_{27} \leftarrow 7_{26}$	37 163.579	1.929	$8_{26} \leftarrow 7_{25}$	37 164.215	1.937

$v_7^b = 1$	$9_{28} \leftarrow 8_{27}$	41 808.713	2.101	$9_{27} \leftarrow 8_{26}$	41 809.621	2.111
	$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	4 643.657	-0.052			
	$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	9 287.317	-0.107			
	$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	13 930.983	-0.167			
	$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	18 574.658	-0.234			
	$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	23 218.346	-0.312			
	$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	27 862.048	-0.402			
	$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	32 505.769	-0.507			
	$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	37 149.511	-0.630			
	$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	41 793.278	-0.774			

Tabelle F.12 Extrapolierte Übergangsfrequenzen von NCCN^{18}O .

$J'_{k_a k'_c} \leftarrow J''_{k_a k''_c}$	$\frac{\nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{srb}}}{\text{MHz}}$	$J'_{k_a k'_c} \leftarrow J''_{k_a k''_c}$	$\frac{\nu_{\text{calc}}}{\text{MHz}}$	$\frac{\nu_{\text{calc}} - \nu_{\text{srb}}}{\text{MHz}}$
$v_7^b = 0$					
$1_{01} \leftarrow 0_{00}$	4 410.694	-0.196			
$2_{02} \leftarrow 1_{01}$	8 821.384	-0.394			
$3_{03} \leftarrow 2_{02}$	13 232.069	-0.596			
$4_{04} \leftarrow 3_{03}$	17 642.743	-0.806			
$5_{05} \leftarrow 4_{04}$	22 053.406	-1.025			
$6_{06} \leftarrow 5_{05}$	26 464.053	-1.256			
$7_{07} \leftarrow 6_{06}$	30 874.681	-1.500			
$8_{08} \leftarrow 7_{07}$	35 285.287	-1.761			
$9_{09} \leftarrow 8_{08}$	39 695.868	-2.040			
$2_{12} \leftarrow 1_{11}$	8 862.418	0.461	$2_{11} \leftarrow 1_{10}$	8 878.394	0.382
$3_{13} \leftarrow 2_{12}$	13 293.618	0.685	$3_{12} \leftarrow 2_{11}$	13 317.581	0.567
$4_{14} \leftarrow 3_{13}$	17 724.807	0.903	$4_{13} \leftarrow 3_{12}$	17 756.756	0.745
$5_{15} \leftarrow 4_{14}$	22 155.982	1.111	$5_{14} \leftarrow 4_{13}$	22 195.915	0.914
$6_{16} \leftarrow 5_{15}$	26 587.140	1.307	$6_{15} \leftarrow 5_{14}$	26 635.053	1.070
$7_{17} \leftarrow 6_{16}$	31 018.276	1.490	$7_{16} \leftarrow 6_{15}$	31 074.168	1.212
$8_{18} \leftarrow 7_{17}$	35 449.387	1.655	$8_{17} \leftarrow 7_{16}$	35 513.254	1.338
$9_{19} \leftarrow 8_{18}$	39 880.471	1.802	$9_{18} \leftarrow 8_{17}$	39 952.309	1.444

Anhang G

EXPERIMENTELLE DATEN ZU KAPITEL 10

Unter OCCCS.i01 finden sich auf der beigelegten *Compact Disc* alle experimentellen Daten zu den spektroskopischen Untersuchungen am 3-Thioxo-1,2-propadien-1-on OC₃S. Das Verzeichnis OCCCS.c01 beinhaltet im ASCII-Format die noch aus der Diplomarbeit des Autors stammenden Spektren und Linienlisten zwischen 118 und 179 GHz, wohingegen das im Rahmen der vorliegenden Dissertation zwischen 400 und 700 cm⁻¹ aufgenommene Fourier-Transform-Infrarot-Spektrum im Verzeichnis OCCCS.c02 abgelegt ist. Das ursprüngliche Transmissionsspektrum trägt die Bezeichnung TOCCCSAS.1, und mit ZOCCCSA1.1 ist nach *Postzerofilling* der wesentliche Ausschnitt aus dem Spektrum bezeichnet, der die Bandensysteme der höchstliegenden Knickschwingung ν_5 um 545 cm⁻¹ und der niedrigstliegenden Streckschwingung ν_4 um 595 cm⁻¹ umfaßt. Entsprechend trägt die zugehörige Linienliste die Bezeichnung ZOCCCSA1.pli.

Die zur Analyse des Bandensystems der Knickschwingung ν_5 erstellten Eingabedateien für linc96 und linc98 mit der Endung .lin befinden sich zusammen mit den erhaltenen Ausgabedateien mit der Endung .lot wieder im Verzeichnis Linc, wobei für die Fundamentalbande der Dateiname nu5_hb0 vergeben wurde, für die erste heiße Bande der Dateiname nu5_hb1 und für die zweite heiße Bande der Dateiname nu5_hb2.

In den nun folgenden Tabellen sind die experimentellen Übergangswellenzahlen und -frequenzen $\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ und ν_{exp} zusammengefaßt. Zusätzlich sind wieder die Abweichungen von den berechneten Übergangswellenzahlen und -frequenzen $\tilde{\nu}_{\text{calc}}$ und ν_{calc} angegeben, wie sie aus den angepaßten effektiven Konstanten in Tabelle 10.6 resultieren. Mit einem Asterix sind wie gehabt alle diejenigen Übergänge markiert, die bei der Anpassung der effektiven Konstanten nicht berücksichtigt wurden.

Tabelle G.1 Zugeordnete Rotations-Vibrationübergänge von OC_3S um 545 cm^{-1} .

$J' \leftarrow J''$	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ cm^{-1}	$\tilde{\nu}_{\text{exp}} - \tilde{\nu}_{\text{calc}}$ cm^{-1}	$J' \leftarrow J''$	$\tilde{\nu}_{\text{exp}}$ cm^{-1}	$\tilde{\nu}_{\text{exp}} - \tilde{\nu}_{\text{calc}}$ cm^{-1}
$(\nu_5^1)^{1e} \leftarrow$ Grund, P -Zweig					
3 \leftarrow 4	543.676 671	-0.000 334			
4 \leftarrow 5	543.583 001	0.000 025			
5 \leftarrow 6	543.489 097	0.000 075			
6 \leftarrow 7	543.395 343	0.000 201			
7 \leftarrow 8	543.300 914	-0.000 422			
8 \leftarrow 9	543.208 657	0.001 052 *			
9 \leftarrow 10	543.114 667	0.000 719			
10 \leftarrow 11	543.020 637	0.000 271			
11 \leftarrow 12	542.926 860	0.000 001			
12 \leftarrow 13	542.833 012	-0.000 414			
13 \leftarrow 14	542.739 451	-0.000 617			
14 \leftarrow 15	542.647 396	0.000 612			
15 \leftarrow 16	542.553 501	-0.000 074			
16 \leftarrow 17	542.460 366	-0.000 075			
17 \leftarrow 18	542.367 618	0.000 236			
18 \leftarrow 19	542.274 326	-0.000 072			
19 \leftarrow 20	542.181 597	0.000 108			
20 \leftarrow 21	542.088 966	0.000 312			
21 \leftarrow 22	541.995 891	-0.000 004			
22 \leftarrow 23	541.903 299	0.000 089			
23 \leftarrow 24	541.810 510	-0.000 091			
24 \leftarrow 25	541.718 331	0.000 265			
25 \leftarrow 26	541.625 509	-0.000 098			
26 \leftarrow 27	541.533 424	0.000 201			
27 \leftarrow 28	541.440 643	-0.000 271			
28 \leftarrow 29	541.349 245	0.000 565			
29 \leftarrow 30	541.256 388	-0.000 133			
30 \leftarrow 31	541.164 649	0.000 211			
31 \leftarrow 32	541.072 508	0.000 078			
32 \leftarrow 33	540.981 066	0.000 569			
33 \leftarrow 34	540.888 625	-0.000 015			
34 \leftarrow 35	540.797 033	0.000 175			
35 \leftarrow 36	540.705 313	0.000 161			
36 \leftarrow 37	540.613 356	-0.000 165			
37 \leftarrow 38	540.521 571	-0.000 395			
38 \leftarrow 39	540.430 792	0.000 306			
39 \leftarrow 40	540.339 488	0.000 406			
40 \leftarrow 41	540.247 853	0.000 099			
41 \leftarrow 42	540.156 585	0.000 084			
42 \leftarrow 43	540.065 594	0.000 270			
43 \leftarrow 44	539.974 355	0.000 133			
44 \leftarrow 45	539.883 169	-0.000 028			
45 \leftarrow 46	539.792 332	0.000 085			
46 \leftarrow 47	539.701 428	0.000 055			
47 \leftarrow 48	539.610 512	-0.000 064			
48 \leftarrow 49	539.519 892	0.000 038			
49 \leftarrow 50	539.429 527	0.000 319			
50 \leftarrow 51	539.338 544	-0.000 094			
51 \leftarrow 52	539.248 238	0.000 094			
52 \leftarrow 53	539.158 034	0.000 308			
53 \leftarrow 54	539.067 591	0.000 207			
54 \leftarrow 55	538.977 176	0.000 057			
55 \leftarrow 56	538.887 161	0.000 232			

56 ← 57	538.797 087	0.000 271
57 ← 58	538.706 222	−0.000 558
58 ← 59	538.616 935	0.000 116
59 ← 60	538.526 781	−0.000 154
60 ← 61	538.436 996	−0.000 131
61 ← 62	538.347 319	−0.000 077
62 ← 63	538.258 017	0.000 276
63 ← 64	538.167 885	−0.000 278
64 ← 65	538.079 327	0.000 666
65 ← 66	537.989 194	−0.000 042
66 ← 67	537.900 395	0.000 508
67 ← 68	537.810 939	0.000 324
68 ← 69	537.721 653	0.000 233
69 ← 70	537.632 592	0.000 291
70 ← 71	537.543 436	0.000 177
71 ← 72	537.454 365	0.000 071
72 ← 73	537.365 628	0.000 222
73 ← 74	537.276 827	0.000 232
74 ← 75	537.188 463	0.000 603
75 ← 76	537.099 245	0.000 042
76 ← 77	537.010 593	−0.000 029
77 ← 78	536.922 296	0.000 178
78 ← 79	536.833 921	0.000 229
79 ← 80	536.744 618	−0.000 725
80 ← 81	536.656 692	−0.000 378
81 ← 82	536.568 796	−0.000 079
82 ← 83	536.480 646	−0.000 111
83 ← 84	536.392 721	0.000 005
84 ← 85	536.304 586	−0.000 167
85 ← 86	536.216 930	0.000 064
86 ← 87	536.128 915	−0.000 142
87 ← 88	536.040 967	−0.000 359
88 ← 89	535.953 599	−0.000 072
89 ← 90	535.865 926	−0.000 168
90 ← 91	535.778 479	−0.000 116
91 ← 92	535.691 015	−0.000 158
92 ← 93	535.603 723	−0.000 105
93 ← 94	535.516 497	−0.000 064
94 ← 95	535.429 313	−0.000 058
95 ← 96	535.342 208	−0.000 051
96 ← 97	535.255 122	−0.000 103
97 ← 98	535.168 109	−0.000 159
98 ← 99	535.081 356	−0.000 032
99 ← 100	534.994 698	0.000 111
100 ← 101	534.907 632	−0.000 231
101 ← 102	534.821 163	−0.000 053
102 ← 103	534.734 522	−0.000 125
103 ← 104	534.647 970	−0.000 186
104 ← 105	534.561 454	−0.000 289
105 ← 106	534.475 173	−0.000 234
106 ← 107	534.389 065	−0.000 084
107 ← 108	534.302 699	−0.000 269
108 ← 109	534.216 884	0.000 019
109 ← 110	534.130 401	−0.000 439
110 ← 111	534.045 174	0.000 281
111 ← 112	533.959 055	0.000 032
112 ← 113	533.872 831	−0.000 400
113 ← 114	533.787 333	−0.000 184

114 ← 115	533.701 810	−0.000 070
115 ← 116	533.615 891	−0.000 430
116 ← 117	533.530 614	−0.000 226
117 ← 118	533.445 056	−0.000 380
118 ← 119	533.360 099	−0.000 011
119 ← 120	533.274 522	−0.000 339
120 ← 121	533.189 301	−0.000 389
121 ← 122	533.104 398	−0.000 198
122 ← 123	533.019 261	−0.000 319
123 ← 124	532.934 776	0.000 135
124 ← 125	532.849 290	−0.000 490
125 ← 126	532.764 524	−0.000 471
126 ← 127	532.680 655	0.000 367
127 ← 128	532.595 688	0.000 029
128 ← 129	532.510 773	−0.000 333
129 ← 130	532.426 159	−0.000 471
130 ← 131	532.341 618	−0.000 614
131 ← 132	532.258 393	0.000 483
132 ← 133	532.174 038	0.000 373
133 ← 134	532.089 506	0.000 009
134 ← 135	532.005 087	−0.000 318
136 ← 137	531.837 835	0.000 384
137 ← 138	531.753 520	−0.000 069
138 ← 139	531.669 775	−0.000 028
139 ← 140	531.585 769	−0.000 324
140 ← 141	531.502 222	−0.000 236
141 ← 142	531.418 742	−0.000 158
142 ← 143	531.335 665	0.000 248
143 ← 144	531.253 181	0.001 171 *
144 ← 145	531.168 637	−0.000 041
145 ← 146	531.085 823	0.000 402
146 ← 147	531.003 155	0.000 916
147 ← 148	530.919 188	0.000 056
149 ← 150	530.752 232	−0.000 909
150 ← 151	530.669 725	−0.000 532
$(\nu_5^1)^{1f} \leftarrow$ Grund, Q -Zweig		
33 ← 33	544.107 735	0.000 135
34 ← 34	544.111 145	0.000 289
35 ← 35	544.114 506	0.000 297
36 ← 36	544.118 154	0.000 497
37 ← 37	544.121 163	−0.000 038
38 ← 38	544.124 554	−0.000 286
39 ← 39	544.128 478	−0.000 098
40 ← 40	544.132 379	−0.000 028
41 ← 41	544.136 321	−0.000 013
42 ← 42	544.140 680	0.000 323
43 ← 43	544.144 627	0.000 152
44 ← 44	544.148 812	0.000 123
45 ← 45	544.153 218	0.000 219
46 ← 46	544.157 676	0.000 271
47 ← 47	544.162 228	0.000 321
48 ← 48	544.166 727	0.000 223
49 ← 49	544.170 929	−0.000 268
50 ← 50	544.175 986	0.000 000
51 ← 51	544.180 715	−0.000 155
52 ← 52	544.185 732	−0.000 119
53 ← 53	544.190 984	0.000 057
54 ← 54	544.196 210	0.000 112

55 ←	55	544.201 109	−0.000 257
56 ←	56	544.206 483	−0.000 246
57 ←	57	544.212 143	−0.000 045
58 ←	58	544.217 634	−0.000 109
59 ←	59	544.223 303	−0.000 091
60 ←	60	544.229 472	0.000 332
61 ←	61	544.234 926	−0.000 056
62 ←	62	544.240 717	−0.000 203
63 ←	63	544.246 965	0.000 011
64 ←	64	544.253 147	0.000 064
65 ←	65	544.259 425	0.000 117
66 ←	66	544.265 641	0.000 012
67 ←	67	544.272 553	0.000 507
68 ←	68	544.279 126	0.000 568
69 ←	69	544.285 158	−0.000 008
70 ←	70	544.291 835	−0.000 035
71 ←	71	544.299 462	0.000 792
72 ←	72	544.306 831	0.001 266 *
73 ←	73	544.314 008	0.001 452 *
74 ←	74	544.319 082	−0.000 561
75 ←	75	544.327 547	0.000 721
76 ←	76	544.335 353	0.001 249
77 ←	77	544.340 664	−0.000 814
78 ←	78	544.348 082	−0.000 866
79 ←	79	544.356 814	0.000 301
80 ←	80	544.365 534	0.001 359
81 ←	81	544.371 690	−0.000 242
82 ←	82	544.380 556	0.000 772
83 ←	83	544.387 316	−0.000 417
84 ←	84	544.396 667	0.000 890
85 ←	85	544.404 173	0.000 256
86 ←	86	544.412 211	0.000 059
87 ←	87	544.420 691	0.000 208
88 ←	88	544.427 988	−0.000 922
89 ←	89	544.437 314	−0.000 119
90 ←	90	544.446 129	0.000 078
91 ←	91	544.453 698	−0.001 067
92 ←	92	544.463 159	−0.000 415
93 ←	93	544.472 487	0.000 008
94 ←	94	544.481 063	−0.000 417
95 ←	95	544.490 367	−0.000 209
96 ←	96	544.501 193	0.001 425 *
97 ←	97	544.509 370	0.000 314
98 ←	98	544.517 435	−0.001 004
99 ←	99	544.527 476	−0.000 441
100 ←	100	544.537 132	−0.000 359
101 ←	101	544.547 800	0.000 639
102 ←	102	544.556 465	−0.000 461
103 ←	103	544.565 667	−0.001 119
104 ←	104	544.576 556	−0.000 186
105 ←	105	544.586 651	−0.000 143
106 ←	106	544.597 916	0.000 976
107 ←	107	544.607 125	−0.000 057
108 ←	108	544.616 465	−0.001 055
109 ←	109	544.628 343	0.000 391
110 ←	110	544.637 960	−0.000 520
111 ←	111	544.648 285	−0.000 818
112 ←	112	544.660 250	0.000 429

113 ← 113	544.669 767	−0.000 867
114 ← 114	544.680 471	−0.001 072
115 ← 115	544.692 310	−0.000 236
116 ← 116	544.703 097	−0.000 547
117 ← 117	544.715 374	0.000 537
118 ← 118	544.725 353	−0.000 772
119 ← 119	544.737 830	0.000 322
120 ← 120	544.747 843	−0.001 142
122 ← 122	544.772 629	0.000 405
123 ← 123	544.784 178	0.000 193
126 ← 126	544.820 019	0.000 184
127 ← 127	544.830 725	−0.001 248
129 ← 129	544.856 582	0.000 050
130 ← 130	544.869 245	0.000 293
131 ← 131	544.880 463	−0.001 003
132 ← 132	544.894 107	0.000 034
133 ← 133	544.907 003	0.000 229
134 ← 134	544.918 737	−0.000 831
135 ← 135	544.933 197	0.000 741
$(\nu_5^1)^{1e} \leftarrow$ Grund, R -Zweig		
4 ← 3	544.432 908	0.000 998
5 ← 4	544.526 083	−0.000 523
6 ← 5	544.621 201	−0.000 176
7 ← 6	544.715 374	−0.000 848
8 ← 7	544.810 702	−0.000 438
9 ← 8	544.907 003	0.000 870
10 ← 9	545.002 017	0.000 818
11 ← 10	545.097 043	0.000 703
12 ← 11	545.192 123	0.000 569
13 ← 12	545.286 818	−0.000 024
14 ← 13	545.381 868	−0.000 335
15 ← 14	545.477 463	−0.000 175
16 ← 15	545.573 172	0.000 025
17 ← 16	545.668 814	0.000 084
18 ← 17	545.764 377	−0.000 009
19 ← 18	545.860 624	0.000 508
20 ← 19	545.955 362	−0.000 557
21 ← 20	546.052 222	0.000 427
22 ← 21	546.147 844	0.000 098
23 ← 22	546.243 612	−0.000 157
24 ← 23	546.339 943	0.000 077
25 ← 24	546.436 205	0.000 169
26 ← 25	546.532 346	0.000 066
27 ← 26	546.628 497	−0.000 099
28 ← 27	546.724 374	−0.000 612
29 ← 28	546.821 929	0.000 479
30 ← 29	546.917 973	−0.000 013
31 ← 30	547.015 844	0.001 249 *
32 ← 31	547.110 955	−0.000 323
33 ← 32	547.208 159	0.000 126
34 ← 33	547.304 995	0.000 133
35 ← 34	547.402 096	0.000 332
36 ← 35	547.498 655	−0.000 083
37 ← 36	547.595 725	−0.000 061
38 ← 37	547.692 675	−0.000 231
39 ← 38	547.789 665	−0.000 434
40 ← 39	547.887 225	−0.000 140
41 ← 40	547.985 021	0.000 317

42 ←	41	548.082 025	−0.000 090
43 ←	42	548.179 937	0.000 338
44 ←	43	548.276 993	−0.000 163
45 ←	44	548.375 238	0.000 453
46 ←	45	548.472 355	−0.000 132
47 ←	46	548.570 859	0.000 597
48 ←	47	548.668 126	0.000 017
49 ←	48	548.766 156	0.000 127
50 ←	49	548.863 977	−0.000 044
51 ←	50	548.962 194	0.000 109
52 ←	51	549.060 674	0.000 452
53 ←	52	549.158 753	0.000 322
54 ←	53	549.256 700	−0.000 013
55 ←	54	549.354 899	−0.000 168
56 ←	55	549.453 619	0.000 126
57 ←	56	549.552 369	0.000 378
58 ←	57	549.650 599	0.000 037
59 ←	58	549.749 120	−0.000 084
60 ←	59	549.847 842	−0.000 077
61 ←	60	549.946 774	0.000 068
62 ←	61	550.046 199	0.000 634
63 ←	62	550.145 087	0.000 591
64 ←	63	550.243 673	0.000 174
65 ←	64	550.342 148	−0.000 426
66 ←	65	550.441 369	−0.000 352
67 ←	66	550.540 544	−0.000 396
68 ←	67	550.640 615	0.000 385
69 ←	68	550.740 249	0.000 656
70 ←	69	550.838 870	−0.000 157
71 ←	70	550.938 829	0.000 296
72 ←	71	551.038 468	0.000 357
73 ←	72	551.137 683	−0.000 077
74 ←	73	551.238 401	0.000 919
75 ←	74	551.337 485	0.000 211
76 ←	75	551.437 172	0.000 033
77 ←	76	551.537 289	0.000 214
78 ←	77	551.637 317	0.000 235
79 ←	78	551.736 800	−0.000 361
80 ←	79	551.837 112	−0.000 200
81 ←	80	551.937 395	−0.000 139
82 ←	81	552.037 846	0.000 019
83 ←	82	552.138 125	−0.000 066
84 ←	83	552.238 778	0.000 151
85 ←	84	552.338 961	−0.000 174
86 ←	85	552.439 699	−0.000 014
87 ←	86	552.540 318	−0.000 045
88 ←	87	552.640 830	−0.000 254
89 ←	88	552.741 740	−0.000 136
90 ←	89	552.843 083	0.000 344
91 ←	90	552.943 531	−0.000 142
92 ←	91	553.044 549	−0.000 130
93 ←	92	553.145 915	0.000 160
94 ←	93	553.247 325	0.000 423
95 ←	94	553.348 495	0.000 375
96 ←	95	553.448 899	−0.000 510
97 ←	96	553.550 792	0.000 023
98 ←	97	553.652 229	0.000 030
99 ←	98	553.753 784	0.000 083

100 ← 99	553.855 305	0.000 032
101 ← 100	553.956 654	−0.000 261
102 ← 101	554.058 650	0.000 022
103 ← 102	554.160 189	−0.000 223
104 ← 103	554.261 902	−0.000 364
105 ← 104	554.363 920	−0.000 271
106 ← 105	554.466 984	0.000 798
107 ← 106	554.567 960	−0.000 291
108 ← 107	554.669 732	−0.000 654
109 ← 108	554.772 522	−0.000 070
110 ← 109	554.875 296	0.000 428
111 ← 110	554.978 028	0.000 814
112 ← 111	555.079 769	0.000 139
113 ← 112	555.183 380	0.001 265 *
114 ← 113	555.284 713	0.000 042
115 ← 114	555.387 509	0.000 213
116 ← 115	555.489 464	−0.000 528
117 ← 116	555.593 204	0.000 448
118 ← 117	555.695 348	−0.000 242
119 ← 118	555.797 379	−0.001 115 *
120 ← 119	555.902 059	0.000 592
121 ← 120	556.004 078	−0.000 432
122 ← 121	556.106 906	−0.000 715
123 ← 122	556.210 609	−0.000 193
124 ← 123	556.313 883	−0.000 168
125 ← 124	556.416 983	−0.000 387
126 ← 125	556.520 305	−0.000 452
127 ← 126	556.623 751	−0.000 462
128 ← 127	556.728 406	0.000 669
129 ← 128	556.831 724	0.000 394
130 ← 129	556.934 801	−0.000 190
131 ← 130	557.038 739	0.000 019
132 ← 131	557.142 138	−0.000 379
133 ← 132	557.245 886	−0.000 497
134 ← 133	557.349 668	−0.000 647
135 ← 134	557.452 738	−0.001 578 *
136 ← 135	557.558 439	0.000 055
137 ← 136	557.661 347	−0.001 172 *
139 ← 138	557.871 089	0.000 099
140 ← 139	557.974 311	−0.001 015 *
141 ← 140	558.079 193	−0.000 535
142 ← 141	558.183 969	−0.000 228
143 ← 142	558.289 321	0.000 589
144 ← 143	558.393 702	0.000 369
145 ← 144	558.498 837	0.000 837
146 ← 145	558.602 979	0.000 247
148 ← 147	558.812 257	−0.000 134
149 ← 148	558.916 670	−0.000 649
150 ← 149	559.022 801	0.000 491
151 ← 150	559.127 741	0.000 375
152 ← 151	559.233 346	0.000 860
153 ← 152	559.338 832	0.001 162 *
154 ← 153	559.443 342	0.000 425

$(\nu_s^1 + \nu_t^1)^{0e} \leftarrow (\nu_t^1)^{1e}, P\text{-Zweig}$

4 ← 5		
5 ← 6	550.790 172	0.000 152
6 ← 7	550.695 402	0.000 021
7 ← 8	550.600 613	−0.000 141

$(\nu_s^1 + \nu_t^1)^{0f} \leftarrow (\nu_t^1)^{1f}, P\text{-Zweig}$

4 ← 5	543.805 126	−0.000 043
5 ← 6	543.711 292	0.000 830
6 ← 7		
7 ← 8	543.520 926	−0.000 196

8 ← 9	550.505 367	−0.000 773	8 ← 9	543.426 286	−0.000 202
9 ← 10	550.411 822	0.000 284	9 ← 10	543.331 873	−0.000 004
10 ← 11	550.316 717	−0.000 232	10 ← 11	543.237 236	−0.000 055
11 ← 12	550.222 612	0.000 238	11 ← 12	543.142 675	−0.000 053
12 ← 13	550.128 844	0.001 033	12 ← 13	543.048 689	0.000 500
13 ← 14	550.033 722	0.000 460	13 ← 14	542.953 376	−0.000 297
14 ← 15	549.938 349	−0.000 377	14 ← 15	542.860 761	0.001 581
15 ← 16	549.843 787	−0.000 418	15 ← 16	542.764 648	−0.000 062
16 ← 17	549.749 120	−0.000 577	16 ← 17	542.670 423	0.000 160
17 ← 18	549.655 278	0.000 074	17 ← 18	542.575 404	−0.000 434
18 ← 19			18 ← 19	542.481 134	−0.000 301
19 ← 20	549.465 481	−0.000 781	19 ← 20	542.387 315	0.000 261
20 ← 21	549.372 910	0.001 096	20 ← 21	542.292 485	−0.000 209
21 ← 22	549.277 096	−0.000 285	21 ← 22	542.198 524	0.000 168
22 ← 23	549.183 406	0.000 441	22 ← 23	542.103 994	−0.000 044
23 ← 24	549.087 929	−0.000 636	23 ← 24	542.009 446	−0.000 295
24 ← 25	548.994 595	0.000 414	24 ← 25	541.915 105	−0.000 359
25 ← 26	548.900 212	0.000 397	25 ← 26	541.820 883	−0.000 324
26 ← 27	548.805 329	−0.000 137	26 ← 27	541.726 971	0.000 002
27 ← 28	548.710 785	−0.000 350	27 ← 28	541.632 737	−0.000 013
28 ← 29			28 ← 29	541.538 678	0.000 129
29 ← 30	548.522 991	0.000 462	29 ← 30	541.444 854	0.000 487
30 ← 31	548.428 002	−0.000 252	30 ← 31	541.349 245	−0.000 956
31 ← 32	548.333 902	−0.000 097	31 ← 32	541.256 387	0.000 334
32 ← 33	548.239 794	0.000 030	32 ← 33		
33 ← 34	548.146 236	0.000 686	33 ← 34	541.067 447	−0.000 358
34 ← 35	548.051 322	−0.000 036	34 ← 35	540.973 765	0.000 060
35 ← 36	547.957 071	−0.000 115	35 ← 36	540.878 680	−0.000 939
36 ← 37			36 ← 37	540.785 339	−0.000 208
37 ← 38	547.768 418	−0.000 494	37 ← 38	540.691 435	−0.000 055
38 ← 39	547.673 772	−0.001 037	38 ← 39	540.597 396	−0.000 049
39 ← 40	547.580 704	−0.000 027	39 ← 40	540.504 017	0.000 604
40 ← 41	547.486 879	0.000 203	40 ← 41	540.409 274	−0.000 118
41 ← 42	547.393 004	0.000 356	41 ← 42	540.315 721	0.000 338
42 ← 43	547.299 528	0.000 884	42 ← 43	540.221 860	0.000 476
43 ← 44	547.204 554	−0.000 114	43 ← 44	540.127 260	−0.000 135
44 ← 45	547.110 955	0.000 237	44 ← 45	540.033 105	−0.000 310
45 ← 46	547.015 848	−0.000 948	45 ← 46	539.939 248	−0.000 196
46 ← 47	546.922 521	−0.000 382	46 ← 47	539.845 418	−0.000 063
47 ← 48	546.827 856	−0.001 182	47 ← 48	539.751 652	0.000 127
48 ← 49	546.735 457	0.000 253	48 ← 49	539.657 481	−0.000 094
49 ← 50	546.641 233	−0.000 167	49 ← 50	539.563 840	0.000 208
50 ← 51	546.547 690	0.000 063	50 ← 51	539.469 675	−0.000 018
51 ← 52	546.453 548	−0.000 338	51 ← 52	539.375 557	−0.000 201
52 ← 53	546.360 057	−0.000 121	52 ← 53	539.282 179	0.000 352
53 ← 54	546.265 670	−0.000 833	53 ← 54	539.186 858	−0.001 041 *
54 ← 55	546.173 702	0.000 839	54 ← 55	539.093 578	−0.000 395
55 ← 56	546.079 685	0.000 427	55 ← 56	539.000 413	0.000 364
56 ← 57	545.985 713	0.000 025	56 ← 57	538.907 492	0.001 367 *
57 ← 58	545.891 787	−0.000 368	57 ← 58	538.811 447	−0.000 755
58 ← 59			58 ← 59	538.718 538	0.000 261
59 ← 60	545.704 747	−0.000 456	59 ← 60	538.625 202	0.000 851
60 ← 61	545.611 283	−0.000 503	60 ← 61	538.530 180	−0.000 243
61 ← 62	545.517 987	−0.000 421	61 ← 62	538.436 996	0.000 504
62 ← 63	545.424 705	−0.000 366	62 ← 63	538.342 670	0.000 113
63 ← 64	545.332 790	0.001 014	63 ← 64	538.248 316	−0.000 302
64 ← 65	545.238 417	−0.000 107	64 ← 65	538.154 981	0.000 307
65 ← 66	545.145 201	−0.000 115	65 ← 66	538.060 523	−0.000 202

66 ← 67				66 ← 67	537.966 466	−0.000 303
67 ← 68	544.958 607	−0.000 427		67 ← 68	537.873 072	0.000 266
68 ← 69				68 ← 69	537.779 148	0.000 313
69 ← 70	544.772 629	−0.000 308		69 ← 70	537.685 397	0.000 541
70 ← 71	544.680 471	0.000 510		70 ← 71	537.590 779	−0.000 089
71 ← 72				71 ← 72	537.497 008	0.000 138
72 ← 73	544.494 774	0.000 616		72 ← 73	537.403 076	0.000 213
73 ← 74				73 ← 74	537.309 154	0.000 309
74 ← 75				74 ← 75	537.214 791	−0.000 024
75 ← 76				75 ← 76	537.120 861	0.000 087
76 ← 77				76 ← 77	537.026 669	−0.000 051
77 ← 78				77 ← 78	536.932 320	−0.000 333
78 ← 79				78 ← 79	536.838 439	−0.000 135
79 ← 80				79 ← 80	536.744 618	0.000 138
80 ← 81				80 ← 81	536.650 513	0.000 141
81 ← 82				81 ← 82	536.556 285	0.000 035
82 ← 83				82 ← 83	536.461 775	−0.000 337
83 ← 84				83 ← 84	536.366 995	−0.000 965
84 ← 85				84 ← 85	536.273 904	0.000 113
85 ← 86				85 ← 86	536.179 439	−0.000 168
88 ← 89				88 ← 89	535.897 442	0.000 488
89 ← 90				89 ← 90	535.802 264	−0.000 439
90 ← 91				90 ← 91	535.708 095	−0.000 340
91 ← 92				91 ← 92	535.613 819	−0.000 330
92 ← 93				92 ← 93	535.520 715	0.000 869
93 ← 94				93 ← 94	535.425 242	−0.000 283
94 ← 95				94 ← 95	535.331 606	0.000 420
95 ← 96				95 ← 96	535.237 438	0.000 608
96 ← 97				96 ← 97	535.141 974	−0.000 482
97 ← 98				97 ← 98	535.047 767	−0.000 297
98 ← 99				98 ← 99	534.953 052	−0.000 603
99 ← 100				99 ← 100	534.859 902	0.000 675
100 ← 101				100 ← 101	534.764 388	−0.000 394
102 ← 103				102 ← 103	534.575 284	−0.000 555
103 ← 104				103 ← 104	534.481 052	−0.000 290
105 ← 106				105 ← 106	534.291 769	−0.000 527
106 ← 107				106 ← 107	534.197 284	−0.000 464
109 ← 110				109 ← 110	533.914 738	0.000 733
$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0f} \leftarrow (\nu_7^1)^{1e}, Q\text{-Zweig}$				$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0e} \leftarrow (\nu_7^1)^{1f}, Q\text{-Zweig}$		
28 ← 28	544.335 353	−0.000 321		28 ← 28		
29 ← 29	544.340 664	0.000 994		29 ← 29	551.312 595	−0.000 379
30 ← 30				30 ← 30	551.310 624	0.000 720
31 ← 31	544.348 082	0.000 028		31 ← 31	551.306 396	−0.000 342
32 ← 32	544.352 381	−0.000 060		32 ← 32	551.304 039	0.000 563
33 ← 33	544.356 814	−0.000 143		33 ← 33	551.300 241	0.000 123
34 ← 34	544.362 438	0.000 837		34 ← 34	551.296 483	−0.000 182
35 ← 35	544.367 160	0.000 787		35 ← 35	551.293 594	0.000 475
36 ← 36	544.371 690	0.000 418		36 ← 36	551.289 601	0.000 122
37 ← 37	544.376 008	−0.000 289		37 ← 37	551.285 874	0.000 128
38 ← 38	544.380 556	−0.000 891		38 ← 38	551.282 204	0.000 283
39 ← 39	544.387 316	0.000 594		39 ← 39	551.277 845	−0.000 159
40 ← 40	544.392 234	0.000 114		40 ← 40	551.274 035	0.000 039
41 ← 41	544.396 667	−0.000 975		41 ← 41	551.269 941	0.000 042
42 ← 42	544.404 173	0.000 888		42 ← 42	551.265 772	0.000 060
43 ← 43	544.409 022	−0.000 027		43 ← 43	551.261 261	−0.000 175
44 ← 44	544.415 411	0.000 477		44 ← 44	551.257 149	0.000 076
45 ← 45	544.420 691	−0.000 246		45 ← 45	551.252 892	0.000 269
46 ← 46	544.427 988	0.000 928		46 ← 46	551.248 200	0.000 114

47 ← 47	544.432 908	−0.000 391	47 ← 47	551.243 430	−0.000 034
48 ← 48	544.439 392	−0.000 264	48 ← 48	551.238 401	−0.000 357
49 ← 49	544.446 129	0.000 001	49 ← 49	551.234 157	0.000 190
50 ← 50	544.453 698	0.000 984	50 ← 50	551.229 406	0.000 312
51 ← 51	544.459 532	0.000 117	51 ← 51	551.223 420	−0.000 720
52 ← 52	544.466 851	0.000 623	52 ← 52	551.219 008	−0.000 096
53 ← 53	544.472 487	−0.000 666	53 ← 53	551.214 060	0.000 072
54 ← 54	544.481 063	0.000 874	54 ← 54	551.208 515	−0.000 277
55 ← 55	544.487 296	−0.000 038	55 ← 55	551.203 551	0.000 032
56 ← 56	544.494 774	0.000 185	56 ← 56	551.198 145	−0.000 024
57 ← 57	544.501 193	−0.000 758	57 ← 57	551.192 891	0.000 149
58 ← 58	544.509 370	−0.000 050	58 ← 58	551.187 288	0.000 048
59 ← 59	544.517 435	0.000 439	59 ← 59	551.181 722	0.000 058
60 ← 60			60 ← 60	551.176 650	0.000 636
61 ← 61	544.532 956	0.000 496	61 ← 61	551.170 354	0.000 061
62 ← 62	544.540 786	0.000 439	62 ← 62	551.164 571	0.000 071
63 ← 63	544.547 800	−0.000 536	63 ← 63	551.158 270	−0.000 368
64 ← 64	544.556 465	0.000 039	64 ← 64	551.153 447	0.000 741
65 ← 65	544.565 667	0.001 051	65 ← 65	551.147 094	0.000 387
66 ← 66	544.572 522	−0.000 383	66 ← 66	551.141 634	0.000 993
67 ← 67	544.581 214	−0.000 079	67 ← 67	551.135 063	0.000 553
68 ← 68	544.589 562	−0.000 216	68 ← 68	551.128 453	0.000 139
69 ← 69	544.597 916	−0.000 442	69 ← 69	551.121 798	−0.000 257
70 ← 70	544.607 125	0.000 090	70 ← 70	551.115 593	−0.000 142
71 ← 71	544.616 465	0.000 659	71 ← 71	551.109 175	−0.000 178
72 ← 72	544.624 560	−0.000 110	72 ← 72	551.103 037	0.000 125
73 ← 73	544.633 439	−0.000 188	73 ← 73	551.096 394	−0.000 018
74 ← 74	544.642 864	0.000 188	74 ← 74	551.089 929	0.000 073
75 ← 75	544.651 647	−0.000 169	75 ← 75	551.083 579	0.000 336
76 ← 76	544.660 250	−0.000 796	76 ← 76	551.076 464	−0.000 112
77 ← 77	544.669 767	−0.000 598	77 ← 77	551.069 673	−0.000 183
78 ← 78	544.680 471	0.000 698	78 ← 78	551.063 141	0.000 057
79 ← 79	544.688 895	−0.000 374	79 ← 79	551.055 535	−0.000 726
80 ← 80	544.698 491	−0.000 360	80 ← 80	551.049 421	0.000 033
81 ← 81	544.708 277	−0.000 243	81 ← 81		
82 ← 82	544.717 619	−0.000 656	82 ← 82		
83 ← 83	544.728 178	0.000 064	83 ← 83	551.028 197	−0.000 291
84 ← 84	544.737 830	−0.000 208	84 ← 84	551.021 082	−0.000 349
85 ← 85	544.747 843	−0.000 202	85 ← 85	551.014 487	0.000 155
86 ← 86	544.758 886	0.000 751	86 ← 86	551.007 076	−0.000 116
87 ← 87	544.768 278	−0.000 030	87 ← 87	551.000 449	0.000 438
88 ← 88	544.778 486	−0.000 076	88 ← 88	550.992 654	−0.000 139
89 ← 89	544.788 982	0.000 084	89 ← 89	550.985 388	−0.000 149
90 ← 90	544.799 295	−0.000 019	90 ← 90		
91 ← 91	544.810 702	0.000 891	91 ← 91	550.970 966	0.000 045
92 ← 92	544.820 019	−0.000 368	92 ← 92	550.963 212	−0.000 351
93 ← 93	544.830 725	−0.000 317	93 ← 93	550.956 590	0.000 416
94 ← 94	544.841 944	0.000 167	94 ← 94	550.948 268	−0.000 488
95 ← 95	544.852 513	−0.000 076	95 ← 95		
96 ← 96	544.864 265	0.000 785	96 ← 96	550.934 280	0.000 445
97 ← 97	544.873 604	−0.000 845	97 ← 97	550.925 843	−0.000 493
98 ← 98	544.884 888	−0.000 606	98 ← 98	550.918 213	−0.000 601
99 ← 99	544.897 404	0.000 787	99 ← 99	550.911 779	0.000 510
100 ← 100	544.907 003	−0.000 814	100 ← 100	550.903 763	0.000 059
101 ← 101	544.918 737	−0.000 356	101 ← 101		
102 ← 102			102 ← 102	550.888 541	0.000 023
103 ← 103	544.942 217	0.000 343	103 ← 103	550.881 283	0.000 383
104 ← 104			104 ← 104	550.872 905	−0.000 363

105 ← 105				105 ← 105	550.864 867	−0.000 756
106 ← 106				106 ← 106	550.858 006	0.000 039
107 ← 107	544.988 555	0.000 210		107 ← 107	550.850 501	0.000 200
109 ← 109	545.012 906	0.000 873		109 ← 109		
110 ← 110	545.024 066	0.000 076		110 ← 110	550.826 513	−0.000 747
111 ← 111	545.036 048	0.000 027		111 ← 111	550.820 621	0.001 050
112 ← 112	545.048 295	0.000 167		112 ← 112	550.812 946	0.001 065
113 ← 113	545.060 754	0.000 444		113 ← 113	550.804 902	0.000 712
$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0e} \leftarrow (\nu_7^1)^{1e}, R\text{-Zweig}$				$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0f} \leftarrow (\nu_7^1)^{1f}, R\text{-Zweig}$		
9 ← 8	552.210 376	−0.000 654		9 ← 8		
10 ← 9	552.305 332	−0.000 527		10 ← 9	545.228 698	0.000 046
11 ← 10	552.400 788	0.000 089		11 ← 10	545.324 529	0.000 791
12 ← 11	552.495 827	0.000 275		12 ← 11	545.418 009	−0.000 838
13 ← 12	552.590 622	0.000 205		13 ← 12		
14 ← 13	552.685 264	−0.000 030		14 ← 13	545.608 208	−0.000 924
15 ← 14	552.780 640	0.000 455		15 ← 14	545.704 747	0.000 441
16 ← 15	552.874 947	−0.000 141		16 ← 15	545.800 034	0.000 532
17 ← 16	552.970 213	0.000 209		17 ← 16	545.895 883	0.001 164
18 ← 17	553.063 810	−0.001 123		18 ← 17	545.990 237	0.000 281
19 ← 18	553.159 525	−0.000 351		19 ← 18	546.085 381	0.000 168
20 ← 19	553.255 341	0.000 509		20 ← 19	546.180 409	−0.000 081
21 ← 20	553.348 495	−0.001 307		21 ← 20	546.274 792	−0.000 994
22 ← 21	553.444 193	−0.000 594		22 ← 21	546.370 661	−0.000 440
23 ← 22	553.539 541	−0.000 244		23 ← 22	546.466 082	−0.000 353
24 ← 23	553.634 711	−0.000 088		24 ← 23	546.561 450	−0.000 336
25 ← 24	553.729 800	−0.000 027		25 ← 24	546.656 830	−0.000 325
26 ← 25	553.824 852	−0.000 019		26 ← 25	546.752 509	−0.000 031
27 ← 26	553.920 102	0.000 171		27 ← 26		
28 ← 27	554.015 155	0.000 149		28 ← 27	546.942 944	−0.000 416
29 ← 28	554.109 656	−0.000 442		29 ← 28	547.038 308	−0.000 486
30 ← 29	554.205 320	0.000 113		30 ← 29	547.134 076	−0.000 166
31 ← 30	554.300 023	−0.000 310		31 ← 30	547.229 223	−0.000 481
32 ← 31	554.395 449	−0.000 027		32 ← 31	547.325 777	0.000 598
33 ← 32	554.490 132	−0.000 505		33 ← 32		
34 ← 33	554.585 940	0.000 123		34 ← 33	547.515 899	−0.000 270
35 ← 34	554.681 105	0.000 090		35 ← 34	547.611 903	0.000 222
36 ← 35	554.776 482	0.000 249		36 ← 35	547.708 268	0.001 064
37 ← 36	554.870 842	−0.000 628		37 ← 36		
38 ← 37	554.967 096	0.000 368		38 ← 37	547.898 029	−0.000 252
39 ← 38	555.061 982	−0.000 024		39 ← 38	547.994 347	0.000 513
40 ← 39				40 ← 39	548.089 216	−0.000 178
41 ← 40				41 ← 40	548.185 350	0.000 388
42 ← 41	555.347 672	−0.000 299		42 ← 41	548.281 147	0.000 611
43 ← 42	555.443 558	0.000 221		43 ← 42	548.375 238	−0.000 879
44 ← 43	555.538 762	0.000 035		44 ← 43	548.472 355	0.000 653
45 ← 44	555.634 371	0.000 230		45 ← 44		
46 ← 45	555.729 797	0.000 218		46 ← 45	548.662 705	−0.000 181
47 ← 46	555.825 024	−0.000 019		47 ← 46	548.758 735	0.000 252
48 ← 47	555.920 380	−0.000 152		48 ← 47	548.853 797	−0.000 284
49 ← 48	556.016 048	0.000 000		49 ← 48	548.949 603	−0.000 079
50 ← 49	556.111 432	−0.000 159		50 ← 49	549.045 372	0.000 090
51 ← 50	556.207 469	0.000 308		51 ← 50	549.140 393	−0.000 489
52 ← 51	556.303 011	0.000 251		52 ← 51	549.236 530	0.000 049
53 ← 52	556.398 464	0.000 076		53 ← 52	549.331 741	−0.000 337
54 ← 53	556.493 983	−0.000 063		54 ← 53	549.427 146	−0.000 527
55 ← 54	556.589 877	0.000 143		55 ← 54	549.523 483	0.000 219
56 ← 55	556.685 117	−0.000 337		56 ← 55	549.618 814	−0.000 036
57 ← 56	556.781 441	0.000 236		57 ← 56	549.714 530	0.000 099

58 ← 57	556.877 248	0.000 259	58 ← 57	549.809 984	−0.000 023
59 ← 58	556.972 862	0.000 055	59 ← 58	549.905 370	−0.000 205
60 ← 59	557.068 348	−0.000 311	60 ← 59	550.000 944	−0.000 192
61 ← 60	557.164 679	0.000 134	61 ← 60	550.096 234	−0.000 454
62 ← 61	557.260 411	−0.000 057	62 ← 61		
63 ← 62	557.356 463	0.000 036	63 ← 62	550.287 860	0.000 095
64 ← 63	557.452 738	0.000 314	64 ← 63	550.383 812	0.000 525
65 ← 64	557.548 490	0.000 031	65 ← 64	550.478 978	0.000 180
66 ← 65	557.644 589	0.000 056	66 ← 65	550.574 390	0.000 093
67 ← 66	557.740 679	0.000 032	67 ← 66	550.670 155	0.000 373
68 ← 67	557.836 764	−0.000 037	68 ← 67	550.765 368	0.000 114
69 ← 68	557.932 998	0.000 000	69 ← 68	550.861 773	0.001 062
70 ← 69	558.029 328	0.000 091	70 ← 69	550.956 590	0.000 437
71 ← 70	558.126 274	0.000 754	71 ← 70		
72 ← 71	558.221 877	0.000 030	72 ← 71	551.147 094	0.000 106
73 ← 72	558.318 276	0.000 057	73 ← 72	551.243 430	0.001 050
74 ← 73	558.414 716	0.000 078	74 ← 73	551.337 485	−0.000 270
75 ← 74	558.510 885	−0.000 219	75 ← 74	551.433 547	0.000 437
76 ← 75	558.607 671	0.000 053	76 ← 75	551.528 421	−0.000 026
77 ← 76	558.704 517	0.000 335	77 ← 76	551.623 547	−0.000 217
78 ← 77	558.801 145	0.000 350	78 ← 77	551.718 150	−0.000 910
79 ← 78	558.897 557	0.000 097	79 ← 78		
80 ← 79	558.993 976	−0.000 201	80 ← 79	551.909 206	−0.000 385
81 ← 80	559.090 919	−0.000 028	81 ← 80	552.004 404	−0.000 419
82 ← 81	559.187 807	0.000 036	82 ← 81		
83 ← 82	559.284 056	−0.000 594	83 ← 82	552.195 561	0.000 340
84 ← 83	559.381 287	−0.000 299	84 ← 83		
85 ← 84	559.479 183	0.000 604	85 ← 84	552.385 187	−0.000 340
86 ← 85	559.576 933	0.001 303 *	86 ← 85	552.480 073	−0.000 571
87 ← 86			87 ← 86	552.575 289	−0.000 447
88 ← 87	559.769 518	−0.000 394	88 ← 87	552.670 835	0.000 031
89 ← 88	559.867 430	0.000 285	89 ← 88	552.764 746	−0.001 102
90 ← 89	559.964 660	0.000 219	90 ← 89		
91 ← 90			91 ← 90	552.955 174	−0.000 684
92 ← 91	560.158 034	−0.001 191 *	92 ← 91	553.050 833	0.000 008
93 ← 92	560.257 122	0.000 407	93 ← 92	553.145 916	0.000 149
94 ← 93	560.355 187	0.000 914	94 ← 93		
95 ← 94	560.451 629	−0.000 270	95 ← 94		
96 ← 95	560.549 459	−0.000 135	96 ← 95	553.429 889	−0.000 545
97 ← 96	560.646 258	−0.001 102	97 ← 96	553.525 069	−0.000 202
98 ← 97	560.745 148	−0.000 050	98 ← 97		
99 ← 98	560.842 617	−0.000 492	99 ← 98		
100 ← 99	560.941 023	−0.000 071	100 ← 99		
101 ← 100			101 ← 100	553.904 391	0.000 037
102 ← 101			102 ← 101	553.998 577	−0.000 481
105 ← 104	561.432 616	0.000 442	105 ← 104		
106 ← 105	561.529 795	−0.000 834	106 ← 105		
107 ← 106	561.630 109	0.000 942	107 ← 106		
108 ← 107	561.727 376	−0.000 413	108 ← 107		
110 ← 109	561.925 259	−0.000 030	110 ← 109		
111 ← 110	562.024 355	0.000 186	111 ← 110		
113 ← 112	562.222 250	0.000 052	113 ← 112		
114 ← 113	562.322 045	0.000 697	114 ← 113		
$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{2e} \leftarrow (\nu_7^1)^{1e}, P\text{-Zweig}$			$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{2f} \leftarrow (\nu_7^1)^{1f}, P\text{-Zweig}$		
9 ← 10	543.972 103	0.000 140	9 ← 10	543.965 781	0.000 233
10 ← 11	543.878 860	0.000 204	10 ← 11	543.870 944	−0.000 018
11 ← 12	543.785 048	−0.000 442	11 ← 12	543.776 526	0.000 125
12 ← 13	543.692 300	−0.000 165	12 ← 13	543.681 187	−0.000 678

13 ← 14	543.599 275	−0.000 305	13 ← 14	543.587 709	0.000 354
14 ← 15	543.506 144	−0.000 691	14 ← 15	543.493 270	0.000 399
15 ← 16	543.413 553	−0.000 678	15 ← 16	543.399 205	0.000 790
16 ← 17	543.322 034	0.000 267	16 ← 17	543.304 866	0.000 881
17 ← 18	543.230 105	0.000 662	17 ← 18	543.208 657	−0.000 925
18 ← 19	543.137 384	0.000 125	18 ← 19	543.114 667	−0.000 540
19 ← 20	543.045 082	−0.000 134	19 ← 20	543.020 637	−0.000 224
20 ← 21	542.953 376	0.000 063	20 ← 21	542.926 860	0.000 316
21 ← 22	542.860 761	−0.000 789	21 ← 22	542.833 012	0.000 757
22 ← 23	542.769 966	0.000 039	22 ← 23		
23 ← 24	542.678 517	0.000 073	23 ← 24	542.643 415	−0.000 354
24 ← 25	542.586 915	−0.000 186	24 ← 25	542.548 926	−0.000 646
25 ← 26	542.495 980	0.000 083	25 ← 26	542.455 165	−0.000 242
26 ← 27	542.405 692	0.000 859	26 ← 27	542.361 587	0.000 314
27 ← 28	542.314 253	0.000 344	27 ← 28	542.267 130	−0.000 043
28 ← 29	542.222 636	−0.000 489	28 ← 29	542.172 749	−0.000 357
29 ← 30	542.133 283	0.000 804	29 ← 30	542.079 783	0.000 710
30 ← 31	542.042 325	0.000 352	30 ← 31	541.984 777	−0.000 298
31 ← 32	541.951 355	−0.000 252	31 ← 32	541.891 583	0.000 470
32 ← 33	541.860 884	−0.000 495	32 ← 33	541.796 625	−0.000 562
33 ← 34	541.771 497	0.000 207	33 ← 34	541.703 342	0.000 044
34 ← 35	541.681 305	−0.000 035	34 ← 35	541.609 776	0.000 330
35 ← 36	541.591 797	0.000 268	35 ← 36	541.515 747	0.000 113
36 ← 37	541.501 772	−0.000 084	36 ← 37	541.422 123	0.000 262
37 ← 38	541.412 423	0.000 102	37 ← 38	541.328 500	0.000 372
38 ← 39	541.323 888	0.000 963	38 ← 39	541.234 206	−0.000 230
39 ← 40	541.234 206	0.000 540	39 ← 40	541.140 890	0.000 103
40 ← 41	541.144 688	0.000 142	40 ← 41	541.047 248	0.000 068
41 ← 42	541.056 083	0.000 520	41 ← 42	540.953 402	−0.000 215
42 ← 43	540.966 476	−0.000 242	42 ← 43	540.860 026	−0.000 072
43 ← 44	540.878 680	0.000 670	43 ← 44	540.766 126	−0.000 500
44 ← 45	540.789 859	0.000 420	44 ← 45	540.673 228	0.000 029
45 ← 46	540.700 544	−0.000 462	45 ← 46	540.579 508	−0.000 313
46 ← 47	540.613 356	0.000 647	46 ← 47	540.486 140	−0.000 350
47 ← 48	540.524 857	0.000 309	47 ← 48	540.393 341	0.000 131
48 ← 49	540.436 375	−0.000 149	48 ← 49	540.300 042	0.000 063
49 ← 50	540.348 783	0.000 147	49 ← 50	540.206 945	0.000 145
50 ← 51	540.260 972	0.000 089	50 ← 51	540.113 798	0.000 124
51 ← 52	540.173 654	0.000 387	51 ← 52	540.020 646	0.000 046
52 ← 53	540.085 243	−0.000 542	52 ← 53	539.927 702	0.000 120
53 ← 54	539.998 865	0.000 426	53 ← 54	539.834 208	−0.000 410
54 ← 55	539.911 066	−0.000 162	54 ← 55	539.741 963	0.000 251
55 ← 56	539.823 730	−0.000 421	55 ← 56	539.649 655	0.000 792
56 ← 57	539.737 642	0.000 433	56 ← 57	539.555 708	−0.000 364
57 ← 58	539.649 655	−0.000 746	57 ← 58	539.463 730	0.000 389
58 ← 59	539.563 840	0.000 113	58 ← 59	539.370 470	−0.000 201
59 ← 60	539.477 284	0.000 098	59 ← 60	539.277 941	−0.000 121
60 ← 61	539.391 158	0.000 380	60 ← 61		
61 ← 62	539.304 399	−0.000 104	61 ← 62	539.093 578	0.000 544
62 ← 63	539.218 447	0.000 086	62 ← 63	539.000 413	−0.000 204
63 ← 64	539.132 293	−0.000 059	63 ← 64	538.907 492	−0.000 773
64 ← 65	539.046 628	0.000 154	64 ← 65	538.816 001	0.000 020
65 ← 66	538.960 777	0.000 049	65 ← 66	538.723 513	−0.000 251
66 ← 67	538.874 239	−0.000 874	66 ← 67	538.632 162	0.000 545
67 ← 68	538.789 673	0.000 044	67 ← 68	538.539 721	0.000 182
68 ← 69			68 ← 69	538.448 230	0.000 698
69 ← 70			69 ← 70	538.355 360	−0.000 237
70 ← 71	538.534 407	0.000 447	70 ← 71	538.264 007	0.000 271

71 ← 72	538.448 230	−0.000 767	71 ← 72	538.172 250	0.000 303
72 ← 73	538.364 188	0.000 025	72 ← 73	538.079 327	−0.000 907
73 ← 74	538.279 696	0.000 239	73 ← 74	537.989 194	0.000 597
74 ← 75	538.194 825	−0.000 055	74 ← 75	537.896 431	−0.000 605
75 ← 76	538.110 255	−0.000 176	75 ← 76	537.805 605	0.000 052
76 ← 77	538.026 287	0.000 177	76 ← 77	537.714 252	0.000 104
77 ← 78	537.942 389	0.000 473	77 ← 78	537.622 904	0.000 082
78 ← 79	537.858 230	0.000 381	78 ← 79	537.531 511	−0.000 066
79 ← 80	537.774 736	0.000 828	79 ← 80	537.439 887	−0.000 526
80 ← 81			80 ← 81	537.349 584	0.000 254
81 ← 82	537.605 583	−0.000 820	81 ← 82	537.258 611	0.000 280
82 ← 83	537.522 731	−0.000 107	82 ← 83	537.167 764	0.000 350
83 ← 84	537.439 887	0.000 488	83 ← 84	537.077 563	0.000 981
84 ← 85	537.355 952	−0.000 131	84 ← 85		
85 ← 86	537.272 572	−0.000 319	85 ← 86	536.894 374	−0.000 798
86 ← 87			86 ← 87	536.804 100	−0.000 497
87 ← 88	537.106 625	−0.000 250	87 ← 88	536.713 594	−0.000 514
88 ← 89	537.023 892	−0.000 159	88 ← 89	536.623 646	−0.000 061
89 ← 90	536.941 564	0.000 215	89 ← 90	536.533 336	−0.000 058
90 ← 91	536.859 004	0.000 236	90 ← 91	536.443 168	−0.000 001
91 ← 92	536.776 332	0.000 025	91 ← 92	536.353 404	0.000 370
92 ← 93	536.694 006	0.000 039	92 ← 93	536.262 664	−0.000 325
93 ← 94	536.611 311	−0.000 435	93 ← 94	536.172 230	−0.000 803
94 ← 95	536.529 008	−0.000 636	94 ← 95	536.082 534	−0.000 635
95 ← 96	536.447 094	−0.000 567	95 ← 96	535.992 748	−0.000 648
96 ← 97			96 ← 97	535.903 161	−0.000 554
97 ← 98	536.283 654	−0.000 394	97 ← 98	535.813 666	−0.000 459
98 ← 99	536.202 240	−0.000 177	98 ← 99	535.724 425	−0.000 203
99 ← 100	536.120 541	−0.000 361	99 ← 100	535.634 535	−0.000 689
100 ← 101			100 ← 101	535.545 862	−0.000 052
101 ← 102	535.958 547	0.000 327	101 ← 102	535.456 489	−0.000 207
102 ← 103	535.876 810	−0.000 240	102 ← 103	535.367 523	−0.000 049
103 ← 104	535.795 977	−0.000 018	103 ← 104	535.278 392	−0.000 151
104 ← 105	535.715 301	0.000 248	104 ← 105	535.189 420	−0.000 187
105 ← 106	535.634 535	0.000 312	105 ← 106	535.100 495	−0.000 272
106 ← 107	535.552 852	−0.000 654	106 ← 107	535.011 660	−0.000 360
107 ← 108	535.472 416	−0.000 484	107 ← 108	534.923 347	−0.000 022
108 ← 109	535.392 495	0.000 090	108 ← 109	534.834 870	0.000 057
109 ← 110	535.311 674	−0.000 346	109 ← 110	534.745 893	−0.000 459
110 ← 111	535.231 353	−0.000 391	110 ← 111	534.657 397	−0.000 589
111 ← 112	535.150 926	−0.000 651	111 ← 112	534.569 718	0.000 002
112 ← 113	535.071 145	−0.000 373	112 ← 113	534.481 052	−0.000 489
113 ← 114	534.990 859	−0.000 708	113 ← 114	534.393 492	0.000 030
114 ← 115	534.911 956	0.000 234	114 ← 115		
115 ← 116	534.831 074	−0.000 910	115 ← 116	534.216 884	−0.000 706
116 ← 117	534.752 008	−0.000 343	116 ← 117	534.130 401	0.000 603
117 ← 118			117 ← 118	534.040 966	−0.001 135
118 ← 119	534.593 402	0.000 005	118 ← 119	533.954 227	−0.000 273
119 ← 120			119 ← 120	533.867 022	0.000 027
120 ← 121	534.434 500	−0.000 357	120 ← 121	533.779 084	−0.000 501
121 ← 122	534.355 549	−0.000 191	121 ← 122	533.691 665	−0.000 606
122 ← 123			122 ← 123	533.605 236	0.000 184
123 ← 124			123 ← 124	533.517 571	−0.000 358
124 ← 125			124 ← 125	533.430 899	−0.000 002
$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{2f} \leftarrow (\nu_7^1)^{1e}, Q\text{-Zweig}$			$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{2e} \leftarrow (\nu_7^1)^{1f}, Q\text{-Zweig}$		
25 ← 25	544.958 607	−0.000 072	25 ← 25		
26 ← 26	544.962 049	−0.000 334	26 ← 26		
27 ← 27	544.966 100	−0.000 133	27 ← 27		

28 ← 28	544.970 241	0.000 011	28 ← 28
29 ← 29	544.974 693	0.000 317	29 ← 29
30 ← 30	544.978 832	0.000 162	30 ← 30
31 ← 31	544.983 090	−0.000 023	31 ← 31
32 ← 32	544.988 555	0.000 849	32 ← 32
33 ← 33	544.992 896	0.000 447	33 ← 33
34 ← 34	544.998 094	0.000 751	34 ← 34
35 ← 35	545.002 017	−0.000 371	35 ← 35
36 ← 36	545.007 418	−0.000 167	36 ← 36
37 ← 37	545.012 906	−0.000 029	37 ← 37
38 ← 38	545.018 735	0.000 296	38 ← 38
39 ← 39	545.024 066	−0.000 030	39 ← 39
40 ← 40	545.030 034	0.000 126	40 ← 40
41 ← 41	545.036 048	0.000 172	41 ← 41
42 ← 42	545.042 288	0.000 289	42 ← 42
43 ← 43	545.048 295	0.000 015	43 ← 43
44 ← 44	545.054 952	0.000 234	44 ← 44
45 ← 45	545.060 754	−0.000 560	45 ← 45
46 ← 46	545.067 954	−0.000 115	46 ← 46
47 ← 47	545.075 261	0.000 277	47 ← 47
48 ← 48	545.082 005	−0.000 055	48 ← 48
49 ← 49	545.089 411	0.000 115	49 ← 49
50 ← 50	545.097 043	0.000 348	50 ← 50
51 ← 51	545.104 936	0.000 679	51 ← 51
52 ← 52	545.112 988	0.001 006	52 ← 52
53 ← 53	545.119 390	−0.000 482	53 ← 53
54 ← 54	545.128 003	0.000 076	54 ← 54
55 ← 55	545.135 477	−0.000 671	55 ← 55
56 ← 56	545.145 201	0.000 666	56 ← 56
57 ← 57	545.153 442	0.000 352	57 ← 57
58 ← 58	545.161 545	−0.000 269	58 ← 58
59 ← 59	545.171 120	0.000 414	59 ← 59
60 ← 60	545.179 897	0.000 128	60 ← 60
61 ← 61	545.188 911	−0.000 091	61 ← 61
62 ← 62	545.198 152	−0.000 254	62 ← 62
63 ← 63	545.207 602	−0.000 381	63 ← 63
64 ← 64	545.217 761	0.000 028	64 ← 64
65 ← 65	545.228 698	0.001 042	65 ← 65
66 ← 66	545.238 417	0.000 663	66 ← 66
67 ← 67	545.248 301	0.000 275	67 ← 67
68 ← 68	545.258 537	0.000 062	68 ← 68
69 ← 69	545.268 943	−0.000 157	69 ← 69
70 ← 70	545.279 923	0.000 021	70 ← 70
71 ← 71	545.291 548	0.000 666	71 ← 71
72 ← 72	545.302 460	0.000 419	72 ← 72
73 ← 73	545.313 171	−0.000 208	73 ← 73
74 ← 74	545.324 529	−0.000 368	74 ← 74
81 ← 81	545.411 341	0.000 740	81 ← 81
82 ← 82	545.424 705	0.001 128	82 ← 82
83 ← 83	545.437 089	0.000 353	83 ← 83
85 ← 85	545.462 806	−0.000 805	85 ← 85
86 ← 86	545.477 463	0.000 137	86 ← 86
88 ← 88	545.504 308	−0.001 007	88 ← 88
89 ← 89	545.520 211	0.000 623	89 ← 89
90 ← 90	545.535 154	0.001 106	90 ← 90
91 ← 91	545.548 459	−0.000 236	91 ← 91
92 ← 92	545.563 552	0.000 023	92 ← 92
93 ← 93	545.577 287	−0.001 264	93 ← 93

94 ← 94	545.593 205	−0.000 554	94 ← 94		
95 ← 95	545.608 208	−0.000 947	95 ← 95		
96 ← 96	545.623 932	−0.000 807	96 ← 96		
97 ← 97	545.640 329	−0.000 181	97 ← 97		
98 ← 98	545.655 601	−0.000 867	98 ← 98		
99 ← 99	545.672 831	0.000 216	99 ← 99		
100 ← 100	545.689 962	0.001 014	100 ← 100		
101 ← 101	545.704 747	−0.000 723	101 ← 101		
102 ← 102	545.721 681	−0.000 498	102 ← 102		
103 ← 103	545.740 231	0.001 156	103 ← 103		
104 ← 104	545.755 188	−0.000 971	104 ← 104		
105 ← 105	545.773 023	−0.000 406	105 ← 105		
106 ← 106	545.790 115	−0.000 772	106 ← 106		
$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{2e} \leftarrow (\nu_7^1)^{1e}, R\text{-Zweig}$			$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{2f} \leftarrow (\nu_7^1)^{1f}, R\text{-Zweig}$		
6 ← 5			6 ← 5	545.482 447	0.000 236
7 ← 6	545.580 157	0.000 505	7 ← 6	545.577 287	0.000 084
8 ← 7	545.676 065	0.000 581	8 ← 7	545.672 831	0.000 612
10 ← 9	545.868 044	0.000 478	10 ← 9		
12 ← 11	546.059 984	−0.000 222	12 ← 11	546.052 222	−0.000 301
13 ← 12	546.156 316	−0.000 419	13 ← 12	546.147 848	0.000 187
14 ← 13			14 ← 13	546.243 612	0.000 789
15 ← 14	546.349 332	−0.000 879	15 ← 14		
16 ← 15	546.447 990	0.000 833	16 ← 15	546.432 574	−0.000 650
17 ← 16	546.543 810	−0.000 433	17 ← 16	546.528 597	0.000 134
18 ← 17	546.641 233	−0.000 234	18 ← 17	546.623 260	−0.000 468
19 ← 18	546.739 909	0.001 079	19 ← 18	546.719 129	0.000 109
20 ← 19	546.836 208	−0.000 123	20 ← 19	546.814 426	0.000 087
21 ← 20			21 ← 20	546.910 024	0.000 338
22 ← 21	547.032 514	0.000 765	22 ← 21	547.005 130	0.000 070
23 ← 22	547.129 633	−0.000 031	23 ← 22	547.100 638	0.000 176
24 ← 23			24 ← 23	547.195 641	−0.000 253
25 ← 24	547.325 778	−0.000 132	25 ← 24	547.290 849	−0.000 505
26 ← 25	547.424 257	0.000 018	26 ← 25	547.385 988	−0.000 857
27 ← 26	547.522 297	−0.000 408	27 ← 26	547.482 316	−0.000 049
28 ← 27	547.621 658	0.000 349	28 ← 27	547.577 451	−0.000 466
29 ← 28	547.721 004	0.000 955	29 ← 28	547.673 772	0.000 272
30 ← 29	547.819 350	0.000 424	30 ← 29	547.768 418	−0.000 697
31 ← 30	547.917 813	−0.000 127	31 ← 30	547.864 223	−0.000 540
32 ← 31	548.016 894	−0.000 196	32 ← 31	547.960 712	0.000 267
33 ← 32	548.116 306	−0.000 071	33 ← 32	548.056 026	−0.000 134
34 ← 33	548.216 298	0.000 499	34 ← 33	548.151 885	−0.000 025
35 ← 34	548.314 674	−0.000 683	35 ← 34	548.247 975	0.000 279
36 ← 35	548.415 028	−0.000 023	36 ← 35	548.343 704	0.000 186
37 ← 36	548.515 680	0.000 800	37 ← 36	548.440 214	0.000 837
38 ← 37	548.614 985	0.000 141	38 ← 37	548.535 454	0.000 181
39 ← 38	548.715 132	0.000 190	39 ← 38	548.631 227	0.000 019
40 ← 39	548.815 286	0.000 110	40 ← 39	548.727 089	−0.000 093
41 ← 40	548.915 380	−0.000 163	41 ← 40	548.823 170	−0.000 026
42 ← 41	549.015 723	−0.000 321	42 ← 41	548.919 945	0.000 694
43 ← 42	549.116 562	−0.000 118	43 ← 42	549.015 723	0.000 376
44 ← 43	549.217 805	0.000 357	44 ← 43	549.111 737	0.000 251
45 ← 44	549.318 918	0.000 568	45 ← 44	549.207 885	0.000 216
46 ← 45	549.418 968	−0.000 417	46 ← 45	549.303 919	0.000 024
47 ← 46	549.520 022	−0.000 530	47 ← 46	549.400 757	0.000 590
48 ← 47	549.622 039	0.000 187	48 ← 47	549.496 615	0.000 130
49 ← 48	549.723 741	0.000 457	49 ← 48	549.592 570	−0.000 280
50 ← 49	549.825 575	0.000 728	50 ← 49	549.688 782	−0.000 481
51 ← 50	549.926 704	0.000 162	51 ← 50	549.786 196	0.000 472

52 ← 51	550.028 158	−0.000 210	52 ← 51	549.882 109	−0.000 127
53 ← 52	550.131 200	0.000 876	53 ← 52	549.979 207	0.000 409
54 ← 53	550.232 091	−0.000 320	54 ← 53	550.075 500	0.000 089
55 ← 54	550.334 585	−0.000 043	55 ← 54	550.172 213	0.000 136
56 ← 55	550.437 415	0.000 440	56 ← 55	550.267 975	−0.000 822
57 ← 56			57 ← 56	550.365 361	−0.000 210
58 ← 57			58 ← 57	550.463 092	0.000 692
59 ← 58	550.745 050	0.000 261	59 ← 58	550.559 388	0.000 102
60 ← 59			60 ← 59	550.656 076	−0.000 153
61 ← 60	550.949 870	−0.000 771	61 ← 60	550.753 555	0.000 325
62 ← 61			62 ← 61	550.850 501	0.000 210
63 ← 62			63 ← 62	550.948 268	0.000 856
64 ← 63	551.261 261	0.000 888	64 ← 63	551.043 619	−0.000 975
65 ← 64	551.364 108	0.000 238	65 ← 64	551.141 634	−0.000 204
66 ← 65	551.466 524	−0.000 970	66 ← 65	551.238 401	−0.000 744
67 ← 66	551.572 242	0.001 000	67 ← 66	551.337 485	0.000 970
68 ← 67	551.675 826	0.000 710	68 ← 67	551.433 547	−0.000 404
69 ← 68	551.779 001	−0.000 113	69 ← 68	551.531 385	−0.000 067
70 ← 69	551.883 206	−0.000 030	70 ← 69	551.629 030	0.000 010
71 ← 70	551.987 713	0.000 231	71 ← 70	551.726 677	0.000 021
72 ← 71	552.091 703	−0.000 148	72 ← 71	551.824 536	0.000 177
73 ← 72	552.195 561	−0.000 782	73 ← 72	551.921 910	−0.000 222
74 ← 73	552.300 612	−0.000 345	74 ← 73	552.020 307	0.000 332
75 ← 74	552.406 469	0.000 776	75 ← 74	552.117 739	−0.000 150
76 ← 75	552.510 726	0.000 175	76 ← 75	552.217 021	0.001 146
77 ← 76	552.616 086	0.000 557	77 ← 76	552.313 879	−0.000 054
78 ← 77	552.721 304	0.000 676	78 ← 77	552.412 366	0.000 302
79 ← 78	552.826 369	0.000 523	79 ← 78	552.510 726	0.000 457
80 ← 79			80 ← 79	552.608 798	0.000 249
81 ← 80	553.036 033	−0.000 608	81 ← 80	552.707 249	0.000 345
82 ← 81	553.142 302	0.000 086	82 ← 81	552.805 961	0.000 626
83 ← 82	553.247 325	−0.000 584	83 ← 82	552.904 979	0.001 135 *
84 ← 83	553.353 231	−0.000 488	84 ← 83	553.002 690	0.000 261
85 ← 84	553.459 153	−0.000 493	85 ← 84	553.099 805	−0.001 287 *
86 ← 85	553.564 768	−0.000 920	86 ← 85	553.199 073	−0.000 762
87 ← 86	553.672 160	0.000 313	87 ← 86	553.298 143	−0.000 513
88 ← 87	553.777 717	−0.000 403	88 ← 87	553.396 956	−0.000 601
89 ← 88	553.883 911	−0.000 597	89 ← 88	553.496 801	0.000 263
90 ← 89	553.992 125	0.001 115	90 ← 89	553.595 116	−0.000 484
91 ← 90	554.098 183	0.000 558	91 ← 90	553.694 341	−0.000 402
92 ← 91	554.205 320	0.000 968	92 ← 91	553.793 736	−0.000 232
93 ← 92	554.310 792	−0.000 400	93 ← 92	553.892 448	−0.000 827
94 ← 93	554.417 771	−0.000 372	94 ← 93	553.992 125	−0.000 539
95 ← 94	554.525 009	−0.000 196	95 ← 94	554.091 550	−0.000 587
96 ← 95	554.631 866	−0.000 511	96 ← 95	554.191 887	0.000 195
97 ← 96	554.738 534	−0.001 124	97 ← 96	554.291 364	0.000 032
98 ← 97	554.846 400	−0.000 649	98 ← 97	554.391 539	0.000 484
99 ← 98	554.955 237	0.000 689	99 ← 98	554.490 132	−0.000 730
100 ← 99	555.061 982	−0.000 172	100 ← 99	554.590 455	−0.000 299
101 ← 100			101 ← 100	554.689 931	−0.000 799
102 ← 101	555.278 182	0.000 495	102 ← 101	554.790 857	0.000 066
103 ← 102			103 ← 102	554.890 578	−0.000 360
104 ← 103	555.493 894	0.000 252	104 ← 103	554.990 427	−0.000 742
105 ← 104	555.601 261	−0.000 515	105 ← 104	555.090 437	−0.001 049
106 ← 105	555.710 017	0.000 003	106 ← 105	555.191 081	−0.000 808
107 ← 106	555.818 638	0.000 284	107 ← 106		
108 ← 107	555.926 339	−0.000 458	108 ← 107	555.393 303	0.000 353
109 ← 108	556.035 379	0.000 038	109 ← 108	555.493 894	0.000 284

110 ← 109	556.143 845	−0.000 141	110 ← 109	555.593 204	−0.001 151 *
111 ← 110	556.252 888	0.000 158	111 ← 110	555.695 348	0.000 161
112 ← 111	556.361 859	0.000 285	112 ← 111	555.797 379	0.001 275 *
113 ← 112	556.470 503	−0.000 013	113 ← 112	555.897 679	0.000 572
114 ← 113	556.579 609	0.000 054	114 ← 113	555.998 836	0.000 640
115 ← 114	556.689 095	0.000 403	115 ← 114	556.100 092	0.000 722
116 ← 115	556.797 486	−0.000 438	116 ← 115	556.201 947	0.001 316
117 ← 116	556.907 054	−0.000 198	117 ← 116	556.303 011	0.001 034
119 ← 118	557.126 615	0.000 424	119 ← 118		
120 ← 119	557.235 525	−0.000 275	120 ← 119		
121 ← 120			121 ← 120	556.708 880	0.000 664
122 ← 121			122 ← 121	556.810 893	0.000 904
123 ← 122			123 ← 122	556.912 546	0.000 699
124 ← 123			124 ← 123	557.014 558	0.000 768
125 ← 124			125 ← 124	557.115 737	−0.000 081
$(\nu_5^1 + 2\nu_7^0)^{1e} \leftarrow (2\nu_7^0)^{0e}, P\text{-Zweig}$					
3 ← 4	544.958 607	0.000 287			
4 ← 5	544.864 265	0.000 557			
5 ← 6	544.768 278	−0.000 968			
7 ← 8	544.581 214	0.000 441			
8 ← 9	544.487 296	0.000 534			
9 ← 10	544.392 234	−0.000 669			
10 ← 11	544.299 462	0.000 266			
11 ← 12	544.206 483	0.000 841			
12 ← 13	544.111 145	−0.001 096			
13 ← 14	544.019 590	0.000 597			
14 ← 15	543.925 502	−0.000 398			
15 ← 16	543.833 583	0.000 621			
16 ← 17	543.739 981	−0.000 199			
17 ← 18	543.647 637	0.000 083			
18 ← 19	543.554 693	−0.000 394			
19 ← 20	543.462 391	−0.000 386			
21 ← 22	543.279 230	0.000 592			
22 ← 23	543.186 614	−0.000 196			
23 ← 24	543.094 608	−0.000 537			
24 ← 25	543.003 928	0.000 285			
25 ← 26	542.912 207	−0.000 098			
26 ← 27	542.821 213	0.000 079			
27 ← 28	542.730 073	−0.000 056			
28 ← 29	542.639 187	−0.000 106			
29 ← 30	542.548 926	0.000 300			
31 ← 32	542.367 618	−0.000 188			
32 ← 33	542.278 215	0.000 559			
33 ← 34	542.187 565	−0.000 116			
34 ← 35	542.097 645	−0.000 236			
35 ← 36	542.009 446	0.001 186			
36 ← 37	541.919 045	0.000 228			
37 ← 38	541.830 009	0.000 454			
38 ← 39	541.740 370	−0.000 106			
39 ← 40	541.651 564	−0.000 016			
40 ← 41	541.562 838	−0.000 031			
41 ← 42	541.473 986	−0.000 358			
43 ← 44	541.297 273	−0.000 589			
44 ← 45	541.209 606	−0.000 301			
45 ← 46	541.122 528	0.000 384			
46 ← 47	541.033 901	−0.000 676			
47 ← 48	540.946 669	−0.000 536			
48 ← 49	540.860 026	−0.000 005			

49 ← 50	540.773 067	0.000 012
50 ← 51	540.686 114	−0.000 167
51 ← 52	540.599 228	−0.000 480
52 ← 53	540.512 615	−0.000 724
53 ← 54	540.426 406	−0.000 769
55 ← 56	540.255 484	0.000 016
56 ← 57	540.169 493	−0.000 435
57 ← 58	540.085 243	0.000 644
58 ← 59	539.998 865	−0.000 616
59 ← 60	539.914 903	0.000 326
60 ← 61	539.829 140	−0.000 747
61 ← 62	539.745 457	0.000 045
62 ← 63	539.661 030	−0.000 125
63 ← 64	539.577 066	−0.000 049
64 ← 65	539.492 832	−0.000 462
65 ← 66	539.409 468	−0.000 224
66 ← 67	539.326 028	−0.000 283
67 ← 68	539.243 327	0.000 175
69 ← 70	539.077 523	0.000 024
70 ← 71	538.994 944	−0.000 064
71 ← 72	538.912 518	−0.000 222
72 ← 73	538.830 742	0.000 045
73 ← 74	538.748 552	−0.000 326
74 ← 75	538.666 879	−0.000 404
75 ← 76	538.586 218	0.000 304
76 ← 77	538.504 725	−0.000 045
77 ← 78	538.423 804	−0.000 046
78 ← 79	538.342 670	−0.000 485
80 ← 81	538.182 081	−0.000 358
81 ← 82	538.102 450	0.000 034
82 ← 83	538.022 019	−0.000 598
83 ← 84	537.942 389	−0.000 651
84 ← 85	537.864 116	0.000 430
85 ← 86	537.784 556	0.000 004
87 ← 88	537.627 058	0.000 114
88 ← 89	537.549 002	0.000 535
89 ← 90	537.469 583	−0.000 624
90 ← 91	537.392 030	−0.000 133
91 ← 92	537.314 615	0.000 282
92 ← 93	537.235 933	−0.000 782
93 ← 94	537.160 196	0.000 888
94 ← 95	537.082 542	0.000 432
95 ← 96	537.005 058	−0.000 061
97 ← 98	536.851 736	−0.000 017
98 ← 99	536.776 332	0.000 958
100 ← 101	536.623 646	0.000 435
101 ← 102	536.546 982	−0.000 441
102 ← 103	536.470 953	−0.000 874
103 ← 104	536.396 918	0.000 496
104 ← 105	536.321 536	0.000 331
105 ← 106	536.246 324	0.000 152
106 ← 107	536.172 230	0.000 907
107 ← 108	536.096 309	−0.000 344
108 ← 109	536.022 065	−0.000 095
109 ← 110	535.948 672	0.000 830
113 ← 114	535.651 535	−0.000 719
114 ← 115	535.579 048	0.000 284
115 ← 116	535.505 750	0.000 320

117 ← 118	535.358 783	−0.000 438
118 ← 119	535.286 720	0.000 382
119 ← 120	535.214 419	0.000 819
$(\nu_5^1 + 2\nu_7^0)^{1f} \leftarrow (2\nu_7^0)^{0e}, Q\text{-Zweig}$		
68 ← 68	545.411 341	0.000 737
69 ← 69	545.413 364	−0.000 574
70 ← 70	545.418 009	0.000 627
72 ← 72	545.424 705	0.000 100
73 ← 73	545.428 253	−0.000 135
74 ← 74	545.432 047	−0.000 239
75 ← 75	545.437 089	0.000 787
76 ← 76	545.439 631	−0.000 806
77 ← 77	545.445 007	0.000 315
78 ← 78	545.448 645	−0.000 425
79 ← 79	545.452 969	−0.000 601
80 ← 80	545.458 540	0.000 345
81 ← 81	545.462 806	−0.000 140
82 ← 82	545.467 010	−0.000 813
83 ← 83	545.473 122	0.000 294
84 ← 84	545.477 463	−0.000 500
85 ← 85	545.482 447	−0.000 780
86 ← 86	545.488 681	0.000 059
88 ← 88	545.500 248	0.000 439
90 ← 90	545.511 382	−0.000 147
91 ← 91	545.517 987	0.000 396
$(\nu_5^1 + 2\nu_7^0)^{1e} \leftarrow (2\nu_7^0)^{0e}, R\text{-Zweig}$		
4 ← 3	545.721 681	0.001 096
5 ← 4	545.817 587	0.001 049
6 ← 5	545.913 716	0.001 077
7 ← 6	546.009 652	0.000 762
8 ← 7	546.105 912	0.000 622
9 ← 8	546.202 662	0.000 822
10 ← 9	546.299 152	0.000 613
11 ← 10	546.396 416	0.001 027
12 ← 11	546.493 179	0.000 790
13 ← 12	546.589 293	−0.000 247
14 ← 13	546.686 461	−0.000 381
15 ← 14	546.784 085	−0.000 211
16 ← 15	546.881 725	−0.000 178
17 ← 16	546.979 280	−0.000 382
18 ← 17	547.077 472	−0.000 104
19 ← 18	547.175 517	−0.000 126
20 ← 19	547.274 214	0.000 348
21 ← 20	547.372 525	0.000 280
22 ← 21	547.470 987	0.000 207
23 ← 22	547.569 571	0.000 099
24 ← 23	547.668 943	0.000 620
25 ← 24	547.768 418	0.001 085
26 ← 25	547.865 810	−0.000 693
27 ← 26	547.965 972	0.000 138
28 ← 27	548.065 255	−0.000 072
29 ← 28	548.165 237	0.000 253
30 ← 29	548.264 341	−0.000 463
31 ← 30	548.364 034	−0.000 756
32 ← 31	548.465 101	0.000 158
33 ← 32	548.565 673	0.000 409
35 ← 34	548.766 156	−0.000 256
36 ← 35	548.867 653	0.000 410

37 ← 36	548.968 264	0.000 017
38 ← 37	549.069 391	−0.000 034
39 ← 38	549.170 909	0.000 131
40 ← 39	549.272 372	0.000 064
41 ← 40	549.372 910	−0.001 105
42 ← 41	549.475 950	0.000 047
44 ← 43	549.679 135	−0.001 086
45 ← 44	549.782 888	0.000 233
46 ← 45	549.886 191	0.000 917
47 ← 46	549.987 880	−0.000 200
48 ← 47	550.091 353	0.000 280
49 ← 48	550.193 701	−0.000 555
50 ← 49	550.297 640	0.000 011
51 ← 50	550.401 110	−0.000 085
52 ← 51	550.505 367	0.000 414
53 ← 52	550.608 715	−0.000 192
54 ← 53	550.712 780	−0.000 277
55 ← 54	550.817 715	0.000 311
56 ← 55	550.922 280	0.000 330
57 ← 56	551.026 747	0.000 051
60 ← 59	551.341 765	−0.000 382
61 ← 60	551.447 783	0.000 078
62 ← 61	551.553 994	0.000 525
63 ← 62	551.659 331	−0.000 109
64 ← 63	551.765 370	−0.000 249
65 ← 64	551.870 867	−0.001 139
66 ← 65	551.978 305	−0.000 298
67 ← 66	552.085 870	0.000 460
69 ← 68	552.300 612	0.000 954
70 ← 69	552.406 469	−0.000 632
71 ← 70	552.515 408	0.000 653
72 ← 71	552.622 098	−0.000 525
73 ← 72	552.730 818	0.000 113
74 ← 73	552.838 698	−0.000 302
75 ← 74	552.947 502	−0.000 007
76 ← 75	553.056 070	−0.000 163
77 ← 76	553.164 121	−0.001 049
78 ← 77	553.274 122	−0.000 199
79 ← 78	553.383 393	−0.000 293
80 ← 79	553.492 845	−0.000 419
81 ← 80	553.602 871	−0.000 184
82 ← 81	553.712 451	−0.000 608
84 ← 83	553.933 934	0.000 233
85 ← 84	554.044 531	0.000 192
86 ← 85	554.155 341	0.000 155
87 ← 86	554.266 374	0.000 133
88 ← 87	554.376 961	−0.000 543
89 ← 88	554.490 132	0.001 158
90 ← 89	554.600 893	0.000 244
91 ← 90	554.712 988	0.000 461
92 ← 91	554.824 570	−0.000 038
93 ← 92	554.935 910	−0.000 979
94 ← 93	555.049 918	0.000 548
96 ← 95	555.273 958	−0.000 963
97 ← 96	555.387 510	−0.000 478
98 ← 97	555.502 232	0.000 985
101 ← 100	555.841 222	−0.000 928
102 ← 101	555.956 829	0.000 675

103 ← 102	556.069 864	−0.000 473			
104 ← 103	556.185 165	0.000 467			
107 ← 106	556.529 523	0.000 699			
108 ← 107	556.643 032	−0.000 838			
109 ← 108	556.758 461	−0.000 621			
$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{1e} \leftarrow (2\nu_7^2)^{2e}, P\text{-Zweig}$			$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{1f} \leftarrow (2\nu_7^2)^{2f}, P\text{-Zweig}$		
3 ← 4			3 ← 4	554.980 435	0.000 358
4 ← 5	554.883 898	0.000 654	4 ← 5	554.883 898	−0.000 775
6 ← 7	554.689 931	−0.000 785	6 ← 7	554.694 522	0.000 801
7 ← 8	554.595 311	0.001 147	7 ← 8		
8 ← 9	554.498 273	0.000 853	8 ← 9	554.502 246	−0.000 331
9 ← 10	554.400 161	−0.000 322	9 ← 10	554.406 975	0.000 041
10 ← 11			10 ← 11	554.310 792	−0.000 452
11 ← 12	554.205 320	−0.000 709	11 ← 12	554.215 399	−0.000 108
12 ← 13	554.109 656	0.001 145	12 ← 13	554.120 191	0.000 468
13 ← 14	554.011 371	0.000 572	13 ← 14		
14 ← 15	553.912 569	−0.000 322	14 ← 15	553.927 489	−0.000 528
15 ← 16			15 ← 16	553.832 323	0.000 228
16 ← 17	553.717 485	0.000 995	16 ← 17	553.735 996	−0.000 131
17 ← 18	553.617 867	−0.000 127	17 ← 18	553.639 915	−0.000 199
18 ← 19	553.518 579	−0.000 722	18 ← 19	553.543 802	−0.000 255
19 ← 20	553.420 305	−0.000 105	19 ← 20	553.448 899	0.000 944
20 ← 21	553.320 997	−0.000 324	20 ← 21		
21 ← 22	553.222 115	0.000 084	21 ← 22	553.255 341	−0.000 278
22 ← 23	553.122 025	−0.000 516	22 ← 23	553.159 525	0.000 138
23 ← 24	553.022 339	−0.000 511	23 ← 24	553.063 810	0.000 698
24 ← 25	552.923 330	0.000 373	24 ← 25		
25 ← 26	552.822 827	−0.000 034	25 ← 26	552.869 986	−0.000 449
26 ← 27			26 ← 27	552.773 778	−0.000 257
27 ← 28	552.622 098	0.000 043	27 ← 28	552.677 646	0.000 052
28 ← 29	552.521 134	−0.000 210	28 ← 29	552.580 631	−0.000 482
29 ← 30	552.421 597	0.001 172	29 ← 30	552.484 810	0.000 218
30 ← 31	552.318 472	−0.000 827	30 ← 31	552.387 480	−0.000 553
31 ← 32	552.217 021	−0.000 942	31 ← 32	552.292 480	0.001 045
32 ← 33			32 ← 33	552.195 561	0.000 761
33 ← 34			33 ← 34	552.097 310	−0.000 817
35 ← 36			35 ← 36	551.905 185	0.000 512
36 ← 37			36 ← 37	551.807 984	0.000 091
37 ← 38	551.605 059	−0.000 432	37 ← 38	551.711 153	0.000 074
38 ← 39	551.502 717	0.000 059	38 ← 39	551.613 782	−0.000 449
39 ← 40	551.399 622	0.000 016	39 ← 40	551.516 814	−0.000 536
40 ← 41	551.296 483	0.000 149	40 ← 41		
41 ← 42	551.192 891	0.000 050	41 ← 42	551.323 419	−0.000 074
42 ← 43	551.089 929	0.000 804	42 ← 43	551.225 490	−0.001 028
43 ← 44	550.985 388	0.000 204	43 ← 44	551.128 453	−0.001 061
44 ← 45	550.881 283	0.000 264	44 ← 45		
45 ← 46	550.776 372	−0.000 254	45 ← 46	550.934 280	−0.001 138
46 ← 47			46 ← 47	550.838 870	0.000 541
47 ← 48	550.566 969	−0.000 186	47 ← 48	550.740 249	−0.000 964
48 ← 49	550.463 092	0.001 018	48 ← 49	550.643 597	−0.000 476
49 ← 50	550.357 158	0.000 397	49 ← 50	550.547 678	0.000 771
51 ← 52	550.145 087	−0.000 347	51 ← 52	550.352 975	0.000 469
52 ← 53	550.039 679	0.000 263	52 ← 53	550.254 418	−0.000 854
53 ← 54	549.932 944	−0.000 218	53 ← 54		
54 ← 55	549.825 575	−0.001 094	54 ← 55	550.060 640	−0.000 103
55 ← 56			55 ← 56	549.963 107	−0.000 342
56 ← 57			56 ← 57	549.866 109	−0.000 029
57 ← 58			57 ← 58	549.768 875	0.000 065

58 ← 59			58 ← 59	549.672 300	0.000 834
59 ← 60	549.290 980	0.000 399	59 ← 60	549.574 962	0.000 854
60 ← 61	549.183 406	0.000 774	60 ← 61	549.475 950	−0.000 786
61 ← 62	549.074 065	−0.000 371	61 ← 62	549.378 838	−0.000 513
62 ← 63			62 ← 63	549.281 671	−0.000 284
63 ← 64	548.858 263	0.000 963	63 ← 64	549.183 406	−0.001 142
64 ← 65	548.747 827	−0.000 531	64 ← 65	549.087 929	0.000 796
65 ← 66	548.639 959	0.000 793	65 ← 66	548.990 515	0.000 806
66 ← 67	548.530 378	0.000 655	66 ← 67	548.892 722	0.000 444
67 ← 68			67 ← 68	548.794 975	0.000 133
68 ← 69			68 ← 69	548.697 724	0.000 323
70 ← 71			70 ← 71	548.503 276	0.000 766
71 ← 72			71 ← 72	548.405 900	0.000 838
72 ← 73			72 ← 73	548.307 854	0.000 239
73 ← 74			73 ← 74	548.209 389	−0.000 780
74 ← 75	547.645 901	0.000 827	74 ← 75		
75 ← 76	547.532 557	−0.000 792	75 ← 76		
76 ← 77			76 ← 77	547.917 813	−0.000 041
77 ← 78	547.308 537	−0.000 595	77 ← 78	547.819 351	−0.001 076
78 ← 79	547.195 641	−0.001 001	78 ← 79		
79 ← 80	547.083 352	−0.000 544	79 ← 80	547.625 101	−0.000 498
80 ← 81			80 ← 81	547.527 514	−0.000 686
81 ← 82			81 ← 82	547.431 081	0.000 268
82 ← 83			82 ← 83	547.332 642	−0.000 798
84 ← 85	546.515 555	−0.000 805	84 ← 85	547.138 722	−0.000 016
85 ← 86	546.402 217	0.000 122	85 ← 86	547.042 305	0.000 892
86 ← 87	546.287 409	−0.000 169	86 ← 87	546.942 944	−0.001 162
87 ← 88	546.173 703	0.000 891	87 ← 88		
90 ← 91	545.826 595	−0.000 424	90 ← 91		
91 ← 92	545.712 259	0.000 998	91 ← 92	546.457 443	−0.000 462
92 ← 93			92 ← 93	546.360 057	−0.000 684
96 ← 97			96 ← 97	545.972 554	0.000 165
97 ← 98			97 ← 98	545.875 537	0.000 153
98 ← 99			98 ← 99	545.778 086	−0.000 330
99 ← 100			99 ← 100	545.681 688	0.000 203
100 ← 101			100 ← 101	545.585 035	0.000 441
101 ← 102			101 ← 102	545.488 681	0.000 938
104 ← 105			104 ← 105	545.198 152	0.000 701
107 ← 108			107 ← 108	544.907 003	−0.000 578
108 ← 109			108 ← 109	544.810 702	−0.000 357
109 ← 110	543.587 709	0.000 345	109 ← 110	544.715 374	0.000 784
110 ← 111	543.466 656	−0.000 601	110 ← 111		
111 ← 112	543.346 365	−0.000 578	111 ← 112		
112 ← 113	543.226 110	−0.000 314	112 ← 113		
$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{1f} \leftarrow (2\nu_7^2)^{2e}, Q\text{-Zweig}$			$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{1e} \leftarrow (2\nu_7^2)^{2f}, Q\text{-Zweig}$		
18 ← 18			18 ← 18	555.328 960	0.000 355
19 ← 19			19 ← 19	555.325 019	0.000 024
20 ← 20			20 ← 20	555.320 719	−0.000 479
22 ← 22			22 ← 22	555.313 145	0.000 101
23 ← 23			23 ← 23	555.308 195	−0.000 493
24 ← 24			24 ← 24	555.304 241	0.000 094
25 ← 25			25 ← 25	555.299 270	−0.000 151
26 ← 26			26 ← 26	555.294 203	−0.000 307
27 ← 27			27 ← 27	555.288 770	−0.000 646
28 ← 28			28 ← 28	555.284 713	0.000 574
29 ← 29			29 ← 29	555.278 182	−0.000 496
30 ← 30			30 ← 30	555.273 958	0.000 922
31 ← 31			31 ← 31	555.266 606	−0.000 607

32 ← 32			32 ← 32	555.262 119	0.000 910
33 ← 33			33 ← 33	555.254 267	−0.000 758
34 ← 34			34 ← 34	555.249 618	0.000 957
35 ← 35			35 ← 35	555.241 636	−0.000 483
36 ← 36			36 ← 36	555.236 249	0.000 849
37 ← 37			37 ← 37	555.227 821	−0.000 682
38 ← 38			38 ← 38	555.221 788	0.000 359
40 ← 40			40 ← 40	555.206 751	−0.000 006
41 ← 41			41 ← 41	555.200 276	0.001 116
42 ← 42			42 ← 42	555.191 081	−0.000 308
43 ← 43			43 ← 43	555.183 380	−0.000 067
44 ← 44			44 ← 44	555.175 068	−0.000 265
45 ← 45			45 ← 45	555.166 329	−0.000 720
46 ← 46			46 ← 46	555.158 399	−0.000 197
47 ← 47			47 ← 47	555.150 040	0.000 066
48 ← 48			48 ← 48	555.140 717	−0.000 467
49 ← 49			49 ← 49	555.132 640	0.000 411
50 ← 50			50 ← 50	555.123 017	−0.000 091
51 ← 51			51 ← 51	555.113 279	−0.000 543
52 ← 52			52 ← 52	555.104 472	0.000 099
53 ← 53			53 ← 53	555.094 809	0.000 047
54 ← 54			54 ← 54	555.085 135	0.000 145
55 ← 55			55 ← 55	555.075 317	0.000 260
56 ← 56	555.266 606	−0.000 042	56 ← 56		
57 ← 57	555.262 119	−0.000 570	57 ← 57	555.055 079	0.000 363
58 ← 58	555.258 734	0.000 111	58 ← 58	555.043 915	−0.000 395
59 ← 59	555.254 267	−0.000 183	59 ← 59	555.033 892	0.000 143
60 ← 60	555.249 618	−0.000 550	60 ← 60	555.023 060	0.000 027
61 ← 61	555.245 793	0.000 017	61 ← 61	555.012 879	0.000 714
62 ← 62	555.241 636	0.000 363	62 ← 62	555.000 357	−0.000 787
63 ← 63	555.236 249	−0.000 408	63 ← 63	554.990 427	0.000 454
64 ← 64	555.232 231	0.000 304	64 ← 64	554.978 028	−0.000 625
65 ← 65	555.227 821	0.000 738	65 ← 65	554.967 096	−0.000 089
66 ← 66	555.221 788	−0.000 335	66 ← 66	554.955 237	−0.000 333
67 ← 67	555.216 417	−0.000 629	67 ← 67	554.943 619	−0.000 190
68 ← 68	555.211 727	−0.000 124	68 ← 68	554.932 020	0.000 115
69 ← 69	555.206 751	0.000 214	69 ← 69	554.919 785	−0.000 073
70 ← 70	555.200 276	−0.000 828	70 ← 70	554.907 025	−0.000 644
71 ← 71	555.195 629	0.000 078	71 ← 71	554.895 534	0.000 193
72 ← 72			72 ← 72	554.883 898	0.001 024
73 ← 73	555.183 380	−0.000 700	73 ← 73	554.870 842	0.000 572
74 ← 74	555.178 297	0.000 135	74 ← 74	554.857 154	−0.000 377
75 ← 75	555.171 325	−0.000 796	75 ← 75		
76 ← 76	555.166 329	0.000 372	76 ← 76	554.831 699	0.000 048
77 ← 77			77 ← 77	554.818 700	0.000 186
78 ← 78	555.153 304	0.000 045	78 ← 78	554.806 193	0.000 947
79 ← 79	555.146 294	−0.000 429	79 ← 79	554.790 857	−0.000 994
80 ← 80	555.140 717	0.000 653	80 ← 80		
81 ← 81	555.132 640	−0.000 641	81 ← 81	554.765 277	0.000 595
82 ← 82	555.126 915	0.000 541	82 ← 82	554.751 182	0.000 270
83 ← 83	555.118 730	−0.000 612	83 ← 83	554.736 738	−0.000 282
84 ← 84	555.113 279	0.001 092	84 ← 84		
85 ← 85	555.104 472	−0.000 437	85 ← 85	554.709 177	0.000 301
86 ← 86	555.098 437	0.000 929	86 ← 86	554.694 522	−0.000 106
87 ← 87	555.090 437	0.000 453	87 ← 87	554.681 105	0.000 841
88 ← 88			88 ← 88	554.666 168	0.000 381
89 ← 89	555.075 317	0.000 747	89 ← 89	554.651 459	0.000 261
90 ← 90	555.066 268	−0.000 414	90 ← 90	554.637 635	0.001 137

91 ← 91				91 ← 91	554.621 197	−0.000 493
92 ← 92				92 ← 92	554.606 307	−0.000 468
94 ← 94				94 ← 94	554.575 705	−0.000 927
95 ← 95				95 ← 95	554.561 985	0.000 578
96 ← 96	555.017 222	0.000 359		96 ← 96	554.546 939	0.000 857
97 ← 97	555.008 414	0.000 260		97 ← 97	554.531 326	0.000 666
98 ← 98	554.998 744	−0.000 589		98 ← 98	554.514 794	−0.000 347
99 ← 99	554.990 427	0.000 027		99 ← 99		
100 ← 100	554.980 435	−0.000 923		100 ← 100	554.483 811	−0.000 011
101 ← 101	554.971 799	−0.000 408		101 ← 101		
102 ← 102	554.962 658	−0.000 291		102 ← 102		
103 ← 103				103 ← 103	554.435 633	−0.000 537
105 ← 105				105 ← 105	554.403 614	−0.000 360
106 ← 106	554.924 383	−0.000 495		106 ← 106	554.387 572	−0.000 182
107 ← 107	554.914 709	−0.000 401		107 ← 107	554.371 135	−0.000 320
108 ← 108				108 ← 108	554.354 331	−0.000 747
109 ← 109	554.895 534	0.000 250		109 ← 109	554.339 387	0.000 760
110 ← 110				110 ← 110	554.321 459	−0.000 643
111 ← 111	554.875 296	0.000 210		111 ← 111	554.304 759	−0.000 747
112 ← 112	554.864 965	0.000 113		112 ← 112	554.287 811	−0.001 031
113 ← 113				113 ← 113	554.271 404	−0.000 706
114 ← 114				114 ← 114	554.254 382	−0.000 931
116 ← 116				116 ← 116	554.221 251	−0.000 283
117 ← 117	554.812 821	0.000 405		117 ← 117	554.205 320	0.000 765
118 ← 118	554.801 850	0.000 159		118 ← 118		
119 ← 119	554.790 857	−0.000 034		119 ← 119		
120 ← 120	554.780 070	0.000 051		120 ← 120		
121 ← 121	554.769 211	0.000 135		121 ← 121		
122 ← 122	554.757 336	−0.000 730		122 ← 122		
123 ← 123	554.747 135	0.000 145		123 ← 123		
124 ← 124	554.736 738	0.000 887		124 ← 124		
125 ← 125	554.725 617	0.000 966		125 ← 125		
$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{1e} \leftarrow (2\nu_7^2)^{2e}, R\text{-Zweig}$				$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{1f} \leftarrow (2\nu_7^2)^{2f}, R\text{-Zweig}$		
7 ← 6	556.021 641	−0.000 682		7 ← 6	556.026 264	−0.000 059
8 ← 7	556.116 575	0.000 574		8 ← 7	556.121 574	0.000 428
9 ← 8	556.210 609	0.001 124		9 ← 8	556.216 521	0.000 602
10 ← 9	556.303 011	0.000 234		10 ← 9		
11 ← 10				11 ← 10	556.405 288	−0.000 035
12 ← 11	556.488 787	0.000 008		12 ← 11	556.499 958	0.000 006
14 ← 13	556.673 037	−0.000 968		14 ← 13	556.689 095	0.000 026
15 ← 14	556.765 973	−0.000 352		15 ← 14		
16 ← 15	556.858 147	−0.000 302		16 ← 15	556.877 248	−0.000 748
17 ← 16	556.950 217	−0.000 160		17 ← 16	556.972 862	0.000 473
18 ← 17	557.042 128	0.000 020		18 ← 17		
19 ← 18	557.133 701	0.000 060		19 ← 18	557.160 208	−0.000 827
20 ← 19	557.225 349	0.000 374		20 ← 19	557.255 340	0.000 051
21 ← 20	557.315 893	−0.000 217		21 ← 20	557.349 668	0.000 170
22 ← 21				22 ← 21	557.443 752	0.000 091
23 ← 22	557.497 783	0.000 004		23 ← 22	557.538 372	0.000 594
24 ← 23	557.588 119	−0.000 192		24 ← 23	557.631 853	0.000 001
25 ← 24	557.678 445	−0.000 195		25 ← 24	557.726 597	0.000 716
26 ← 25	557.768 843	0.000 077		26 ← 25	557.819 664	−0.000 202
27 ← 26	557.858 705	0.000 018		27 ← 26	557.913 427	−0.000 381
28 ← 27	557.947 893	−0.000 509		28 ← 27	558.006 905	−0.000 801
29 ← 28	558.037 815	−0.000 096		29 ← 28	558.101 315	−0.000 248
30 ← 29	558.126 274	−0.000 938		30 ← 29	558.195 185	−0.000 192
31 ← 30	558.217 198	0.000 894		31 ← 30	558.289 321	0.000 172
32 ← 31	558.305 646	0.000 461		32 ← 31	558.382 952	0.000 071

33 ← 32	558.393 702	−0.000 154	33 ← 32	558.476 535	−0.000 037
34 ← 33	558.482 278	−0.000 037	34 ← 33	558.570 491	0.000 268
35 ← 34	558.570 491	−0.000 068	35 ← 34	558.663 837	0.000 002
36 ← 35	558.658 848	0.000 259	36 ← 35	558.757 265	−0.000 143
37 ← 36	558.746 718	0.000 315	37 ← 36	558.851 398	0.000 455
38 ← 37	558.834 235	0.000 235	38 ← 37	558.944 655	0.000 215
39 ← 38	558.921 741	0.000 363	39 ← 38	559.038 462	0.000 562
40 ← 39	559.008 281	−0.000 255	40 ← 39	559.131 482	0.000 158
41 ← 40	559.095 488	0.000 016	41 ← 40	559.224 428	−0.000 284
42 ← 41			42 ← 41	559.317 925	−0.000 141
43 ← 42	559.268 722	0.000 046	43 ← 42	559.411 184	−0.000 201
44 ← 43	559.355 728	0.000 788	44 ← 43	559.505 450	0.000 779
45 ← 44	559.441 071	0.000 093	45 ← 44		
46 ← 45			46 ← 45	559.691 084	−0.000 060
47 ← 46	559.613 434	0.001 068	47 ← 46	559.783 681	−0.000 653
48 ← 47			48 ← 47	559.877 807	0.000 314
49 ← 48	559.783 681	0.000 850	49 ← 48	559.969 912	−0.000 711
50 ← 49	559.867 430	−0.000 283	50 ← 49	560.063 594	−0.000 129
51 ← 50	559.952 511	0.000 151	51 ← 50		
52 ← 51	560.036 291	−0.000 480	52 ← 51	560.249 620	−0.000 222
53 ← 52	560.120 890	−0.000 053	53 ← 52	560.343 488	0.000 627
54 ← 53	560.205 707	0.000 830	54 ← 53	560.435 959	0.000 104
55 ← 54			55 ← 54	560.528 597	−0.000 227
56 ← 55	560.372 333	0.000 314	56 ← 55	560.621 482	−0.000 288
57 ← 56	560.455 691	0.000 464	57 ← 56	560.714 673	−0.000 020
58 ← 57	560.538 216	0.000 027	58 ← 57	560.807 688	0.000 094
59 ← 58	560.621 482	0.000 576	59 ← 58	560.900 675	0.000 200
60 ← 59	560.703 343	−0.000 033	60 ← 59	560.993 206	−0.000 130
61 ← 60	560.785 695	0.000 098	61 ← 60	561.085 007	−0.001 171
62 ← 61	560.867 494	−0.000 075	62 ← 61	561.179 210	0.000 208
63 ← 62	560.950 193	0.000 902	63 ← 62	561.272 696	0.000 887
64 ← 63	561.030 768	0.000 007	64 ← 63	561.364 574	−0.000 027
65 ← 64	561.111 934	−0.000 045	65 ← 64	561.457 566	0.000 188
66 ← 65	561.193 075	0.000 131	66 ← 65	561.550 325	0.000 184
67 ← 66	561.272 696	−0.000 958	67 ← 66	561.642 528	−0.000 364
68 ← 67	561.354 283	0.000 174	68 ← 67	561.736 087	0.000 456
69 ← 68			69 ← 68	561.828 055	−0.000 305
70 ← 69	561.513 492	−0.000 758	70 ← 69	561.920 956	−0.000 123
71 ← 70	561.593 407	−0.000 529	71 ← 70	562.013 055	−0.000 736
72 ← 71	561.673 651	0.000 288	72 ← 71	562.106 497	0.000 002
73 ← 72	561.752 406	−0.000 126	73 ← 72	562.198 842	−0.000 352
74 ← 73	561.832 205	0.000 763	74 ← 73	562.292 007	0.000 119
75 ← 74			75 ← 74	562.384 860	0.000 282
76 ← 75	561.989 075	0.000 590	76 ← 75	562.477 018	−0.000 248
77 ← 76	562.065 504	−0.001 113	77 ← 76	562.570 313	0.000 360
78 ← 77	562.144 104	−0.000 385	78 ← 77	562.662 446	−0.000 194
79 ← 78	562.222 250	0.000 149	79 ← 78		
80 ← 79	562.299 310	−0.000 143	80 ← 79	562.847 249	−0.000 770
81 ← 80	562.376 912	0.000 366	81 ← 80	562.940 843	0.000 129
82 ← 81			82 ← 81	563.033 405	−0.000 008
83 ← 82	562.529 717	−0.000 236	83 ← 82	563.126 149	0.000 030
84 ← 83	562.606 285	0.000 016	84 ← 83	563.218 041	−0.000 792
85 ← 84	562.681 909	−0.000 416	85 ← 84	563.311 657	0.000 101
86 ← 85			86 ← 85	563.404 393	0.000 104
87 ← 86			87 ← 86	563.497 419	0.000 386
88 ← 87	562.909 934	0.000 983	88 ← 87	563.589 280	−0.000 510
89 ← 88	562.984 209	0.000 229	89 ← 88		
90 ← 89	563.059 792	0.001 037	90 ← 89	563.776 335	0.000 986

91 ← 90	563.133 182	−0.000 094	91 ← 90		
97 ← 96			97 ← 96	564.425 993	0.000 586
99 ← 98	563.719 290	−0.001 155	99 ← 98	564.611 715	0.000 359
100 ← 99	563.792 778	0.000 040	100 ← 99	564.704 730	0.000 356
101 ← 100	563.864 360	−0.000 430	101 ← 100	564.797 625	0.000 202
103 ← 102	564.009 095	0.000 911	103 ← 102	564.983 229	−0.000 391
105 ← 104			105 ← 104	565.170 606	0.000 649
106 ← 105			106 ← 105	565.262 904	−0.000 278
107 ← 106			107 ← 106	565.356 653	0.000 207
108 ← 107			108 ← 107	565.449 177	−0.000 575
109 ← 108	564.432 873	0.000 061	109 ← 108	565.543 069	−0.000 031
110 ← 109			110 ← 109	565.637 096	0.000 603
111 ← 110	564.571 861	−0.000 700	111 ← 110	565.729 574	−0.000 356
112 ← 111	564.643 050	0.000 941	112 ← 111		
114 ← 113	564.781 178	0.000 611	114 ← 113		
115 ← 114	564.850 192	0.000 710	115 ← 114		
116 ← 115	564.918 167	−0.000 023	116 ← 115		
119 ← 118			119 ← 118	566.479 228	−0.000 022
120 ← 119			120 ← 119	566.572 512	−0.000 653
122 ← 121			122 ← 121	566.760 701	−0.000 476
124 ← 123			124 ← 123	566.949 409	−0.000 034
125 ← 124			125 ← 124	567.043 408	−0.000 268
127 ← 126			127 ← 126	567.232 521	0.000 175
$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{3e} \leftarrow (2\nu_7^2)^{2e}, P\text{-Zweig}$			$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{3f} \leftarrow (2\nu_7^2)^{2f}, P\text{-Zweig}$		
11 ← 12	544.651 647	0.000 845	11 ← 12	544.651 647	0.000 784
12 ← 13	544.556 465	−0.000 054	12 ← 13	544.556 465	−0.000 137
13 ← 14	544.463 159	0.000 849	13 ← 14	544.463 159	0.000 739
14 ← 15	544.367 160	−0.001 015	14 ← 15	544.367 160	−0.001 159
16 ← 17	544.180 715	0.000 591	16 ← 17	544.180 715	0.000 356
17 ← 18	544.086 513	0.000 306	17 ← 18	544.086 513	0.000 012
18 ← 19	543.993 096	0.000 735	18 ← 19	543.993 096	0.000 372
19 ← 20	543.898 860	0.000 275	19 ← 20	543.898 860	−0.000 168
20 ← 21	543.805 126	0.000 248	20 ← 21	543.805 126	−0.000 288
21 ← 22	543.711 292	0.000 052	21 ← 22	543.711 292	−0.000 590
22 ← 23	543.618 754	0.001 086	22 ← 23	543.618 754	0.000 321
23 ← 24	543.525 200	0.001 036	23 ← 24	543.525 200	0.000 133
24 ← 25	543.431 447	0.000 723	24 ← 25	543.431 447	−0.000 336
25 ← 26	543.337 971	0.000 623	25 ← 26	543.337 971	−0.000 612
26 ← 27	543.245 045	0.001 009	26 ← 27	543.245 045	−0.000 422
27 ← 28			27 ← 28	543.151 956	−0.000 479
28 ← 29			28 ← 29	543.058 856	−0.000 631
29 ← 30	542.965 532	0.001 068	29 ← 30	542.967 722	0.001 098
30 ← 31	542.870 774	−0.000 617	30 ← 31	542.874 802	0.000 956
31 ← 32	542.778 689	0.000 314	31 ← 32	542.781 526	0.000 372
32 ← 33	542.684 654	−0.000 760	32 ← 33	542.688 685	0.000 137
33 ← 34	542.591 512	−0.000 995	33 ← 34	542.596 309	0.000 281
34 ← 35	542.499 770	0.000 118	34 ← 35	542.503 329	−0.000 266
35 ← 36	542.405 692	−0.001 157	35 ← 36	542.410 955	−0.000 294
36 ← 37	542.314 253	0.000 158	36 ← 37	542.318 895	−0.000 096
37 ← 38			37 ← 38	542.227 129	0.000 308
38 ← 39	542.128 515	−0.000 214	38 ← 39		
39 ← 40	542.036 067	−0.000 047	39 ← 40	542.042 325	−0.000 421
40 ← 41	541.943 870	0.000 327	40 ← 41	541.951 355	0.000 513
41 ← 42	541.850 863	−0.000 150	41 ← 42		
42 ← 43	541.758 893	0.000 369	42 ← 43	541.767 484	0.000 180
43 ← 44	541.665 997	−0.000 076	43 ← 44	541.676 311	0.000 640
44 ← 45	541.573 898	0.000 239	44 ← 45	541.584 487	0.000 358
45 ← 46	541.481 512	0.000 232	45 ← 46	541.493 198	0.000 520

46 ← 47	541.389 174	0.000 239	46 ← 47	541.401 085	−0.000 235
47 ← 48	541.297 273	0.000 651	47 ← 48	541.310 002	−0.000 052
48 ← 49	541.204 637	0.000 298	48 ← 49	541.218 551	−0.000 330
49 ← 50	541.111 983	−0.000 102	49 ← 50	541.128 134	0.000 333
50 ← 51	541.019 715	−0.000 143	50 ← 51	541.036 102	−0.000 713
51 ← 52	540.927 533	−0.000 124	51 ← 52	540.946 669	0.000 746
52 ← 53	540.835 264	−0.000 215	52 ← 53	540.854 911	−0.000 215
53 ← 54	540.742 982	−0.000 342	53 ← 54		
54 ← 55	540.651 261	0.000 071	54 ← 55	540.673 228	−0.000 590
55 ← 56	540.559 045	−0.000 029	55 ← 56	540.583 606	0.000 298
56 ← 57	540.467 262	0.000 286	56 ← 57	540.493 576	0.000 682
57 ← 58	540.374 712	−0.000 183	57 ← 58	540.402 874	0.000 297
58 ← 59	540.282 661	−0.000 167	58 ← 59	540.311 941	−0.000 417
59 ← 60	540.190 956	0.000 182	59 ← 60	540.221 860	−0.000 377
60 ← 61	540.098 230	−0.000 503	60 ← 61	540.132 137	−0.000 077
61 ← 62	540.006 815	0.000 113	61 ← 62	540.042 192	−0.000 098
62 ← 63	539.914 903	0.000 223	62 ← 63	539.952 887	0.000 423
63 ← 64	539.823 730	0.001 063	63 ← 64	539.862 157	−0.000 582
64 ← 65			64 ← 65	539.772 931	−0.000 182
65 ← 66	539.638 198	−0.000 461	65 ← 66	539.683 144	−0.000 444
66 ← 67	539.546 617	−0.000 046	66 ← 67	539.594 453	0.000 289
67 ← 68	539.454 762	0.000 092	67 ← 68	539.504 638	−0.000 202
68 ← 69	539.362 743	0.000 063	68 ← 69	539.415 665	0.000 046
69 ← 70	539.270 805	0.000 112	69 ← 70	539.326 028	−0.000 471
70 ← 71	539.178 732	0.000 026	70 ← 71	539.237 589	0.000 107
71 ← 72	539.086 375	−0.000 345	71 ← 72	539.148 447	−0.000 120
72 ← 73	538.994 944	0.000 211	72 ← 73	539.060 280	0.000 525
73 ← 74	538.902 401	−0.000 345	73 ← 74	538.971 276	0.000 229
74 ← 75	538.811 447	0.000 690	74 ← 75	538.881 927	−0.000 515
75 ← 76	538.718 538	−0.000 229	75 ← 76		
76 ← 77			76 ← 77	538.706 222	0.000 678
77 ← 78	538.534 407	−0.000 373	77 ← 78	538.616 936	−0.000 316
78 ← 79	538.441 991	−0.000 791	78 ← 79	538.530 180	0.001 115
79 ← 80	538.351 798	0.001 015	79 ← 80	538.441 991	0.001 008
80 ← 81	538.258 017	−0.000 764	80 ← 81	538.351 799	−0.001 207
81 ← 82	538.167 885	0.001 108	81 ← 82	538.264 007	−0.001 128
82 ← 83	538.074 580	−0.000 190	82 ← 83	538.177 287	−0.000 083
83 ← 84	537.982 842	0.000 080	83 ← 84		
84 ← 85	537.891 069	0.000 317	84 ← 85	538.003 086	0.000 929
85 ← 86	537.798 837	0.000 096	85 ← 86	537.915 595	0.000 884
86 ← 87	537.706 859	0.000 129	86 ← 87		
87 ← 88	537.615 513	0.000 794	87 ← 88		
88 ← 89	537.522 731	0.000 021	88 ← 89		
89 ← 90			89 ← 90	537.565 819	−0.000 171
90 ← 91			90 ← 91	537.478 260	−0.000 818
91 ← 92			91 ← 92	537.392 030	−0.000 242
92 ← 93			92 ← 93	537.305 042	−0.000 531
93 ← 94	537.063 112	0.000 405	93 ← 94	537.218 812	−0.000 170
94 ← 95	536.970 041	−0.000 683	94 ← 95	537.132 372	−0.000 126
95 ← 96	536.878 409	−0.000 340	95 ← 96	537.046 070	−0.000 051
96 ← 97	536.786 604	−0.000 180	96 ← 97	536.960 817	0.000 965
97 ← 98	536.694 006	−0.000 825	97 ← 98		
98 ← 99	536.602 575	−0.000 315	98 ← 99	536.786 604	−0.001 030
99 ← 100	536.510 774	−0.000 190	99 ← 100	536.701 243	−0.000 443
100 ← 101	536.418 391	−0.000 663	100 ← 101	536.616 844	0.000 999
101 ← 102	536.326 614	−0.000 549	101 ← 102	536.529 008	−0.001 102
102 ← 103	536.235 809	0.000 518	102 ← 103		
103 ← 104	536.143 068	−0.000 373	103 ← 104	536.358 998	0.000 036

104 ← 105	536.051 575	−0.000 039	104 ← 105	536.273 904	0.000 357
105 ← 106			105 ← 106	536.189 114	0.000 875
106 ← 107			106 ← 107	536.104 098	0.001 061
107 ← 108			107 ← 108	536.017 945	0.000 005
108 ← 109	535.684 714	0.000 131	108 ← 109	535.933 573	0.000 624
109 ← 110	535.592 453	−0.000 452	109 ← 110	535.848 787	0.000 723
110 ← 111	535.500 792	−0.000 470	110 ← 111	535.763 137	−0.000 146
111 ← 112	535.409 383	−0.000 275	111 ← 112		
112 ← 113	535.318 781	0.000 687	112 ← 113		
113 ← 114	535.227 391	0.000 818	113 ← 114		
114 ← 115	535.135 453	0.000 356	114 ← 115		
115 ← 116	535.043 356	−0.000 312	115 ← 116		
116 ← 117	534.953 052	0.000 763	116 ← 117		
117 ← 118	534.859 902	−0.001 059	117 ← 118		
118 ← 119	534.768 840	−0.000 848	118 ← 119		
119 ← 120	534.678 558	0.000 087	119 ← 120		
120 ← 121	534.586 501	−0.000 813	120 ← 121		
121 ← 122	534.495 405	−0.000 812	121 ← 122		
122 ← 123	534.405 081	−0.000 103	122 ← 123		
123 ← 124	534.314 725	0.000 508	123 ← 124		
124 ← 125	534.222 839	−0.000 479	124 ← 125		
$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{3f} \leftarrow (2\nu_7^2)^{2e}, Q\text{-Zweig}$			$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{3e} \leftarrow (2\nu_7^2)^{2f}, Q\text{-Zweig}$		
35 ← 35			35 ← 35	545.838 776	0.000 313
36 ← 36			36 ← 36	545.840 771	−0.000 617
38 ← 38			38 ← 38	545.848 627	0.001 127
39 ← 39			39 ← 39	545.850 676	−0.000 012
40 ← 40			40 ← 40	545.854 162	0.000 197
42 ← 42			42 ← 42	545.860 624	−0.000 164
43 ← 43			43 ← 43	545.863 650	−0.000 685
44 ← 44			44 ← 44	545.868 044	0.000 071
45 ← 45			45 ← 45	545.871 858	0.000 155
46 ← 46			46 ← 46	545.875 537	0.000 012
47 ← 47			47 ← 47	545.879 231	−0.000 210
48 ← 48			48 ← 48	545.883 808	0.000 359
49 ← 49			49 ← 49	545.887 929	0.000 376
50 ← 50			50 ← 50	545.891 787	0.000 036
51 ← 51			51 ← 51	545.895 883	−0.000 162
52 ← 52			52 ← 52	545.900 241	−0.000 195
53 ← 53			53 ← 53	545.905 338	0.000 414
54 ← 54			54 ← 54	545.908 954	−0.000 557
55 ← 55			55 ← 55	545.913 716	−0.000 480
56 ← 56			56 ← 56	545.918 575	−0.000 406
57 ← 57			57 ← 57	545.923 997	0.000 131
58 ← 58			58 ← 58	545.928 220	−0.000 633
59 ← 59			59 ← 59	545.934 066	0.000 124
60 ← 60			60 ← 60	545.938 928	−0.000 207
61 ← 61			61 ← 61	545.944 310	−0.000 121
62 ← 62			62 ← 62	545.949 503	−0.000 330
63 ← 63			63 ← 63	545.955 363	0.000 023
64 ← 64			64 ← 64	545.960 774	−0.000 181
65 ← 65			65 ← 65	545.967 065	0.000 388
66 ← 66			66 ← 66	545.972 554	0.000 045
67 ← 67			67 ← 67	545.979 042	0.000 592
69 ← 69			69 ← 69	545.990 237	−0.000 431
70 ← 70			70 ← 70	545.996 960	0.000 014
71 ← 71			71 ← 71	546.003 419	0.000 081
72 ← 72			72 ← 72	546.009 652	−0.000 194
73 ← 73			73 ← 73	546.016 340	−0.000 131

74 ← 74				74 ← 74	546.023 015	−0.000 199
75 ← 75				75 ← 75	546.030 624	0.000 549
76 ← 76				76 ← 76	546.036 961	−0.000 096
77 ← 77				77 ← 77	546.044 390	0.000 229
78 ← 78				78 ← 78	546.052 222	0.000 835
79 ← 79				79 ← 79	546.059 598	0.000 860
80 ← 80				80 ← 80	546.066 391	0.000 177
81 ← 81				81 ← 81	546.074 277	0.000 461
83 ← 83				83 ← 83	546.089 673	0.000 265
84 ← 84				84 ← 84	546.097 340	−0.000 059
85 ← 85				85 ← 85	546.105 912	0.000 390
86 ← 86				86 ← 86	546.113 974	0.000 194
87 ← 87				87 ← 87	546.122 901	0.000 729
89 ← 89				89 ← 89	546.139 571	0.000 203
90 ← 90				90 ← 90	546.147 844	−0.000 331
91 ← 91				91 ← 91	546.156 316	−0.000 808
92 ← 92				92 ← 92	546.165 243	−0.000 971
94 ← 94				94 ← 94	546.185 302	0.000 471
95 ← 95				95 ← 95	546.193 811	−0.000 548
97 ← 97				97 ← 97	546.212 756	−0.001 109
98 ← 98				98 ← 98	546.223 411	−0.000 435
99 ← 99				99 ← 99	546.234 140	0.000 159
100 ← 100				100 ← 100	546.243 612	−0.000 659
101 ← 101				101 ← 101	546.255 175	0.000 456
102 ← 102				102 ← 102	546.265 670	0.000 345
104 ← 104				104 ← 104	546.287 409	0.000 387
105 ← 105				105 ← 105	546.299 152	0.001 036
$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{3e} \leftarrow (2\nu_7^2)^{2e}, R\text{-Zweig}$				$(\nu_5^1 + 2\nu_7^2)^{3f} \leftarrow (2\nu_7^2)^{2f}, R\text{-Zweig}$		
6 ← 5	546.360 057	−0.001 038		6 ← 5	546.360 057	−0.001 040
7 ← 6	546.457 443	0.000 591		7 ← 6	546.457 443	0.000 586
8 ← 7	546.552 705	0.000 018		8 ← 7	546.552 705	0.000 011
9 ← 8	546.648 741	0.000 143		9 ← 8	546.648 741	0.000 131
10 ← 9	546.745 211	0.000 626		10 ← 9	546.745 211	0.000 606
11 ← 10	546.840 803	0.000 154		11 ← 10	546.840 803	0.000 124
12 ← 11	546.936 867	0.000 080		12 ← 11	546.936 867	0.000 036
13 ← 12	547.032 514	−0.000 487		13 ← 12	547.032 514	−0.000 548
14 ← 13	547.129 633	0.000 345		14 ← 13	547.129 633	0.000 262
15 ← 14	547.224 691	−0.000 959		15 ← 14	547.224 691	−0.001 069
16 ← 15	547.321 748	−0.000 336		16 ← 15	547.321 748	−0.000 480
17 ← 16	547.419 318	0.000 728		17 ← 16	547.419 318	0.000 543
18 ← 17	547.515 899	0.000 732		18 ← 17	547.515 899	0.000 497
19 ← 18	547.611 903	0.000 088		19 ← 18	547.611 903	−0.000 205
20 ← 19	547.708 268	−0.000 264		20 ← 19	547.708 268	−0.000 626
21 ← 20	547.804 364	−0.000 954		21 ← 20		
22 ← 21	547.902 291	0.000 119		22 ← 21	547.902 291	−0.000 416
23 ← 22	547.999 498	0.000 406		23 ← 22	547.999 498	−0.000 236
24 ← 23	548.096 189	0.000 111		24 ← 23	548.096 189	−0.000 652
25 ← 24	548.193 185	0.000 057		25 ← 24	548.193 185	−0.000 844
26 ← 25	548.290 806	0.000 564		26 ← 25	548.290 806	−0.000 492
27 ← 26	548.388 228	0.000 811		27 ← 26	548.388 228	−0.000 420
28 ← 27	548.485 375	0.000 721		28 ← 27	548.485 375	−0.000 705
29 ← 28	548.582 876	0.000 926		29 ← 28	548.582 876	−0.000 718
30 ← 29	548.679 524	0.000 220		30 ← 29		
31 ← 30	548.776 379	−0.000 336		31 ← 30		
32 ← 31	548.873 957	−0.000 225		32 ← 31		
33 ← 32	548.972 234	0.000 531		33 ← 32		
34 ← 33	549.069 391	0.000 114		34 ← 33		
35 ← 34	549.166 974	0.000 071		35 ← 34	549.170 909	0.000 498

36 ← 35	549.264 305	−0.000 272	36 ← 35	549.268 547	0.000 042
37 ← 36	549.362 174	−0.000 127	37 ← 36	549.366 797	0.000 113
38 ← 37	549.460 043	−0.000 028	38 ← 37	549.465 481	0.000 534
39 ← 38	549.557 598	−0.000 288	39 ← 38	549.562 452	−0.000 843
40 ← 39	549.655 278	−0.000 466	40 ← 39	549.661 683	−0.000 046
41 ← 40	549.753 474	−0.000 170	41 ← 40	549.760 317	0.000 070
42 ← 41	549.851 833	0.000 248	42 ← 41	549.858 658	−0.000 194
43 ← 42			43 ← 42	549.957 532	−0.000 011
44 ← 43			44 ← 43	550.056 353	0.000 033
45 ← 44	550.145 087	−0.000 545	45 ← 44	550.155 054	−0.000 130
46 ← 45	550.243 673	−0.000 043	46 ← 45	550.254 418	0.000 283
47 ← 46	550.342 148	0.000 315	47 ← 46	550.352 975	−0.000 199
48 ← 47			48 ← 47	550.451 586	−0.000 715
49 ← 48			49 ← 48	550.551 219	−0.000 298
50 ← 49	550.635 798	−0.000 559	50 ← 49	550.650 810	−0.000 010
51 ← 50	550.734 375	−0.000 209	51 ← 50	550.749 430	−0.000 783
52 ← 51	550.832 365	−0.000 469	52 ← 51	550.850 501	0.000 805
53 ← 52	550.931 219	0.000 113	53 ← 52	550.949 870	0.000 602
54 ← 53	551.028 197	−0.001 201	54 ← 53	551.049 421	0.000 491
55 ← 54	551.128 453	0.000 745	55 ← 54		
56 ← 55	551.225 490	−0.000 544	56 ← 55	551.248 200	−0.000 326
57 ← 56	551.323 419	−0.000 957	57 ← 56	551.348 766	0.000 306
58 ← 57	551.422 453	−0.000 279	58 ← 57	551.447 784	−0.000 702
59 ← 58	551.521 330	0.000 231	59 ← 58	551.549 780	0.001 176
60 ← 59	551.619 505	0.000 028	60 ← 59	551.649 691	0.000 877
61 ← 60	551.718 150	0.000 287	61 ← 60	551.749 209	0.000 093
62 ← 61	551.815 957	−0.000 301	62 ← 61	551.848 825	−0.000 686
63 ← 62	551.914 162	−0.000 496	63 ← 62		
64 ← 63	552.013 730	0.000 667	64 ← 63	552.051 131	0.000 549
65 ← 64	552.111 559	0.000 087	65 ← 64	552.151 558	0.000 301
66 ← 65	552.210 376	0.000 493	66 ← 65	552.251 678	−0.000 349
67 ← 66	552.308 193	−0.000 102	67 ← 66	552.352 258	−0.000 633
68 ← 67	552.406 469	−0.000 238	68 ← 67	552.453 856	0.000 007
69 ← 68	552.504 694	−0.000 424	69 ← 68	552.554 577	−0.000 326
70 ← 69	552.603 434	−0.000 093	70 ← 69	552.656 260	0.000 209
71 ← 70	552.702 337	0.000 404	71 ← 70	552.757 315	0.000 019
72 ← 71	552.800 157	−0.000 178	72 ← 71	552.858 935	0.000 300
73 ← 72	552.899 000	0.000 267	73 ← 72	552.959 974	−0.000 097
74 ← 73	552.997 897	0.000 772	74 ← 73		
75 ← 74	553.095 301	−0.000 210	75 ← 74	553.164 121	0.000 890
76 ← 75	553.194 021	0.000 130	76 ← 75	553.264 420	−0.000 536
77 ← 76	553.291 893	−0.000 371	77 ← 76	553.367 335	0.000 557
78 ← 77	553.390 836	0.000 206	78 ← 77	553.468 434	−0.000 262
79 ← 78	553.488 360	−0.000 628	79 ← 78	553.571 140	0.000 428
80 ← 79	553.587 209	−0.000 129	80 ← 79	553.672 160	−0.000 665
81 ← 80	553.685 786	0.000 106	81 ← 80		
82 ← 81			82 ← 81	553.877 414	0.000 071
83 ← 82			83 ← 82	553.980 602	0.000 853
84 ← 83	553.980 602	−0.000 058	84 ← 83	554.082 949	0.000 697
85 ← 84	554.078 952	−0.000 020	85 ← 84		
86 ← 85	554.177 265	−0.000 011	86 ← 85	554.287 811	0.000 258
87 ← 86			87 ← 86	554.391 539	0.001 189
89 ← 88			89 ← 88	554.595 311	−0.000 928
90 ← 89			90 ← 89	554.698 558	−0.000 772
91 ← 90			91 ← 90	554.801 850	−0.000 669
93 ← 92	554.864 965	−0.000 289	93 ← 92	555.008 414	−0.000 778
94 ← 93	554.962 658	−0.000 866	94 ← 93	555.113 279	0.000 604
95 ← 94	555.061 982	0.000 188	95 ← 94	555.216 417	0.000 161

96 ← 95			96 ← 95	555.320 719	0.000 784
97 ← 96	555.258 734	0.000 395	97 ← 96		
98 ← 97	555.356 170	−0.000 446	98 ← 97		
99 ← 98	555.455 213	0.000 315	99 ← 98		
100 ← 99	555.552 301	−0.000 885	100 ← 99		
101 ← 100	555.651 894	0.000 411	101 ← 100		
102 ← 101	555.749 755	−0.000 034	102 ← 101	555.942 940	−0.001 113
103 ← 102	555.848 052	−0.000 055	103 ← 102	556.048 998	0.000 587
104 ← 103	555.946 226	−0.000 212	104 ← 103	556.152 490	−0.000 376
105 ← 104	556.044 473	−0.000 310	105 ← 104	556.257 316	−0.000 101
106 ← 105	556.143 845	0.000 699	106 ← 105	556.361 859	−0.000 205
107 ← 106	556.241 086	−0.000 440	107 ← 106	556.467 118	0.000 313
108 ← 107	556.339 166	−0.000 762	108 ← 107	556.571 572	−0.000 070
109 ← 108	556.438 697	0.000 345	109 ← 108		
110 ← 109	556.536 774	−0.000 027	110 ← 109	556.781 441	−0.000 159
111 ← 110	556.634 783	−0.000 493	111 ← 110	556.887 492	0.000 772
112 ← 111	556.733 484	−0.000 296	112 ← 111		
113 ← 112	556.831 724	−0.000 590	113 ← 112		
114 ← 113	556.930 585	−0.000 297	114 ← 113		
115 ← 114	557.029 066	−0.000 418	115 ← 114		
120 ← 119	557.523 744	0.000 643	120 ← 119		
121 ← 120	557.621 713	−0.000 247	121 ← 120		
122 ← 121	557.721 921	0.001 051	122 ← 121		
123 ← 122	557.819 664	−0.000 169	123 ← 122		
124 ← 123	557.917 920	−0.000 930	124 ← 123		
125 ← 124	558.017 961	0.000 036	125 ← 124		

Tabelle G.2 Analysierte Rotationsübergänge von OC₃S, allesamt übernommen aus der Diplomarbeit des Autors.

$J' \leftarrow J''$	ν_{exp} MHz	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$ MHz	$J' \leftarrow J''$	ν_{exp} MHz	$\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{calc}}$ MHz
Grund					
3 ← 2	8 483.468 3	0.000 4			
4 ← 3	11 311.284 0	−0.001 5			
5 ← 4	14 139.110 0	0.011 3			
6 ← 5	16 966.913 0	0.006 4			
7 ← 6	19 794.703 0	−0.004 9			
8 ← 7	22 622.513 0	0.011 4			
9 ← 8	25 450.292 0	0.005 3			
10 ← 9	28 278.074 0	0.012 0			
11 ← 10	31 105.845 0	0.018 5			
12 ← 11	33 933.587 0	0.007 9			
13 ← 12	36 761.341 0	0.022 3			
14 ← 13	39 589.063 0	0.018 8			
28 ← 27	79 175.110 9	−0.005 8			
29 ← 28	82 002.507 0	0.005 8			
30 ← 29	84 829.859 2	0.004 8			
31 ← 30	87 657.177 3	0.002 2			
32 ← 31	90 484.460 2	−0.002 0			
33 ← 32	93 311.717 3	0.002 5			
34 ← 33	96 138.932 4	0.000 6			
35 ← 34	98 966.108 5	−0.003 4			
36 ← 35	101 793.253 3	−0.001 0			
37 ← 36	104 620.357 4	−0.000 3			
38 ← 37	107 447.420 1	−0.001 1			
39 ← 38	110 274.438 7	−0.005 0			

	40 ← 39	113 101.426 7	0.002 7				
	41 ← 40	115 928.355 3	−0.005 9				
	42 ← 41	118 755.243 0	−0.011 1				
	43 ← 42	121 582.108 4	0.006 7				
	44 ← 43	124 408.907 1	0.004 2				
	45 ← 44	127 235.654 9	−0.001 7				
	46 ← 45	130 062.356 8	−0.005 0				
	47 ← 46	132 889.016 6	−0.000 9				
	48 ← 47	135 715.623 5	0.001 1				
	49 ← 48	138 542.178 6	0.002 9				
	50 ← 49	141 368.674 8	−0.001 3				
	51 ← 50	144 195.119 0	−0.003 7				
	52 ← 51	147 021.503 2	−0.011 2				
	53 ← 52	149 847.850 2	0.000 0				
	54 ← 53	152 674.122 5	−0.006 4				
	55 ← 54	155 500.347 7	−0.001 8				
	56 ← 55	158 326.499 8	−0.011 2				
	57 ← 56	161 152.613 9	0.001 6				
	58 ← 57	163 978.650 4	−0.001 9				
	59 ← 58	166 804.624 2	−0.005 8				
	60 ← 59	169 630.540 9	−0.003 5				
	61 ← 60	172 456.387 7	−0.006 7				
	62 ← 61	175 282.173 1	−0.005 8				
	63 ← 62	178 107.888 5	−0.008 4				
	76 ← 75	214 835.720 6	0.014 7				
	77 ← 76	217 660.388 2	0.004 4				
	78 ← 77	220 484.972 2	−0.007 6				
	79 ← 78	223 309.501 2	0.008 4				
	80 ← 79	226 133.931 1	0.009 4				
	81 ← 80	228 958.281 5	0.015 9				
	82 ← 81	231 782.525 8	0.002 4				
	94 ← 93	265 666.551 7	0.010 2				
	95 ← 94	268 489.572 4	−0.017 6				
	96 ← 95	271 312.584 5	0.045 8				
	97 ← 96	274 135.386 8	0.000 2				
	99 ← 98	279 780.775 8	−0.000 1				
	100 ← 99	282 603.295 4	−0.020 1				
	101 ← 100	285 425.729 6	−0.020 8				
	102 ← 101	288 248.058 8	−0.020 9				
	122 ← 121	344 671.085 7	0.006 7				
$(\nu_5^1)^{1e}$				$(\nu_5^1)^{1f}$			
	4 ← 3	11 320.204 0	0.020 7	4 ← 3	11 322.759 0	−0.013 4	
	5 ← 4	14 150.232 0	0.011 0	5 ← 4	14 153.461 0	0.003 7	
	6 ← 5	16 980.271 0	0.017 7	6 ← 5	16 984.133 0	−0.003 8	
	7 ← 6	19 810.302 0	0.022 9	7 ← 6	19 814.809 0	−0.000 9	
	8 ← 7	22 640.300 0	0.002 8	8 ← 7	22 645.479 0	0.003 7	
	9 ← 8	25 470.308 0	0.001 2	9 ← 8	25 476.135 0	0.003 0	
	10 ← 9	28 300.316 0	0.009 5	10 ← 9	28 306.793 0	0.014 0	
	11 ← 10	31 130.306 0	0.010 6	11 ← 10	31 137.425 0	0.009 9	
	12 ← 11	33 960.295 0	0.022 5	12 ← 11	33 968.049 0	0.009 7	
	13 ← 12	36 790.239 0	0.002 5	13 ← 12	36 798.639 0	−0.011 5	
	14 ← 13	39 620.191 0	0.004 6	14 ← 13	39 629.234 0	−0.013 6	
	28 ← 27	79 237.404 6	0.003 6	28 ← 27	79 255.527 7	0.007 9	
	29 ← 28	82 067.012 7	0.002 8	29 ← 28	82 085.767 3	−0.008 2	
	30 ← 29	84 896.582 4	−0.005 2	30 ← 29			
	31 ← 30	87 726.131 9	−0.000 8	31 ← 30	87 746.209 3	0.017 6	
	32 ← 31	90 555.640 9	−0.003 5	32 ← 31	90 576.349 6	−0.000 4	
	33 ← 32	93 385.125 0	0.003 5	33 ← 32	93 406.485 9	0.012 2	

$(\nu_\tau^1)^{1e}$	34 \leftarrow 33	96 214.559 8	-0.003 2
	35 \leftarrow 34	99 043.964 8	-0.002 9
	36 \leftarrow 35	101 873.331 3	-0.003 3
	37 \leftarrow 36	104 702.659 7	-0.002 9
	38 \leftarrow 37		
	39 \leftarrow 38	110 361.191 3	-0.006 5
	40 \leftarrow 39	113 190.397 4	-0.005 4
	41 \leftarrow 40	116 019.558 3	-0.006 4
	42 \leftarrow 41	118 848.674 6	-0.007 7
	43 \leftarrow 42	121 677.760 9	0.006 2
	44 \leftarrow 43	124 506.784 4	0.003 7
	45 \leftarrow 44	127 335.757 4	-0.001 8
	46 \leftarrow 45	130 164.686 2	-0.003 1
	47 \leftarrow 46	132 993.563 5	-0.006 4
	48 \leftarrow 47	135 822.396 6	-0.003 2
	49 \leftarrow 48	138 651.172 9	-0.005 2
	50 \leftarrow 49	141 479.891 9	-0.011 7
	51 \leftarrow 50	144 308.573 2	-0.002 1
	52 \leftarrow 51	147 137.209 7	0.017 5
	53 \leftarrow 52	149 965.772 6	0.019 4
$(\nu_\tau^1)^{1f}$	54 \leftarrow 53	152 794.236 3	-0.020 8
	55 \leftarrow 54	155 622.695 8	-0.007 3
	56 \leftarrow 55	158 451.085 2	-0.004 8
	57 \leftarrow 56	161 279.401 7	-0.015 1
	58 \leftarrow 57	164 107.678 7	-0.003 6
	59 \leftarrow 58	166 935.890 0	0.004 4
	60 \leftarrow 59	169 764.034 3	0.008 6
	61 \leftarrow 60	172 592.136 5	0.035 1
	62 \leftarrow 61	175 420.265 3	0.153 6 *
	3 \leftarrow 2	8 518.060 5	-0.003 8
	4 \leftarrow 3	11 357.422 0	0.008 8
	5 \leftarrow 4	14 196.769 0	0.012 1
	6 \leftarrow 5	17 036.102 0	0.007 8
	7 \leftarrow 6	19 875.427 0	0.003 1
	8 \leftarrow 7	22 714.746 0	0.001 3
	9 \leftarrow 8	25 554.050 0	-0.005 2
	10 \leftarrow 9	28 393.371 0	0.016 7
	11 \leftarrow 10	31 232.632 0	-0.008 6
	12 \leftarrow 11	34 071.925 0	0.012 1
	13 \leftarrow 12	36 911.176 0	0.006 1
	14 \leftarrow 13	39 750.415 0	0.004 7
	28 \leftarrow 27	79 497.314 5	-0.009 4
	29 \leftarrow 28	82 336.160 5	-0.002 8
	30 \leftarrow 29	85 174.960 9	-0.004 9
	31 \leftarrow 30	88 013.723 2	-0.007 0
	32 \leftarrow 31	90 852.455 6	0.000 4
	33 \leftarrow 32	93 691.141 7	0.002 2
	34 \leftarrow 33	96 529.784 5	0.002 6
	35 \leftarrow 34	99 368.376 9	-0.004 3
	36 \leftarrow 35	102 206.936 8	0.000 7
	37 \leftarrow 36	105 045.442 7	-0.002 6
	38 \leftarrow 37	107 883.906 0	-0.001 5
	39 \leftarrow 38	110 722.320 4	-0.001 2
	40 \leftarrow 39	113 560.683 5	-0.002 8
	41 \leftarrow 40	116 398.997 7	-0.002 6
	42 \leftarrow 41	119 237.246 6	-0.015 7
	43 \leftarrow 42	122 075.469 9	-0.001 3
	34 \leftarrow 33	96 236.565 9	0.004 2
	35 \leftarrow 34	99 066.615 7	0.002 7
	36 \leftarrow 35	101 896.626 5	0.000 2
	37 \leftarrow 36	104 726.602 9	0.002 1
	38 \leftarrow 37	107 556.528 4	-0.006 9
	39 \leftarrow 38	110 386.426 0	-0.002 7
	40 \leftarrow 39	113 216.281 9	0.002 0
	41 \leftarrow 40	116 046.085 7	-0.002 3
	42 \leftarrow 41	118 875.868 5	0.016 7
	43 \leftarrow 42	121 705.593 1	0.022 8
	44 \leftarrow 43	124 535.236 8	-0.005 5
	45 \leftarrow 44	127 364.868 7	0.001 8
	46 \leftarrow 45	130 194.444 3	0.001 4
	47 \leftarrow 46	133 023.953 4	-0.015 9
	48 \leftarrow 47	135 853.439 7	-0.005 4
	49 \leftarrow 48	138 682.864 6	-0.004 5
	50 \leftarrow 49	141 512.240 7	0.000 4
	51 \leftarrow 50	144 341.544 1	-0.013 6
	52 \leftarrow 51	147 170.787 3	-0.032 8
	53 \leftarrow 52	149 999.982 7	-0.043 9
	54 \leftarrow 53	152 829.157 6	-0.018 4
	55 \leftarrow 54	155 658.266 8	-0.000 6
	56 \leftarrow 55	158 487.281 2	-0.018 3
	57 \leftarrow 56	161 316.262 5	-0.009 0
	58 \leftarrow 57	164 145.182 3	0.000 1
	59 \leftarrow 58	166 974.037 1	0.006 5
	60 \leftarrow 59	169 802.841 6	0.025 9
	61 \leftarrow 60	172 631.614 6	0.078 3
	62 \leftarrow 61	175 460.473 5	0.282 1 *
	3 \leftarrow 2	8 528.570 1	0.000 3
	4 \leftarrow 3	11 371.413 0	-0.006 9
	5 \leftarrow 4	14 214.271 0	0.006 6
	6 \leftarrow 5	17 057.094 0	-0.007 9
	7 \leftarrow 6	19 899.942 0	0.011 0
	8 \leftarrow 7	22 742.751 0	0.000 7
	9 \leftarrow 8	25 585.553 0	-0.005 4
	10 \leftarrow 9	28 428.369 0	0.015 1
	11 \leftarrow 10	31 271.148 0	0.012 5
	12 \leftarrow 11	34 113.916 0	0.014 3
	13 \leftarrow 12	36 956.658 0	0.006 9
	14 \leftarrow 13	39 799.410 0	0.027 6
	28 \leftarrow 27	79 594.926 2	-0.007 6
	29 \leftarrow 28	82 437.225 2	-0.000 6
	30 \leftarrow 29	85 279.473 5	-0.004 0
	31 \leftarrow 30	88 121.687 3	-0.000 1
	32 \leftarrow 31	90 963.848 3	-0.006 0
	33 \leftarrow 32	93 805.979 7	0.003 1
	34 \leftarrow 33	96 648.045 7	-0.007 4
	35 \leftarrow 34	99 490.078 7	-0.003 7
	36 \leftarrow 35	102 332.057 7	-0.005 4
	37 \leftarrow 36	105 173.996 8	0.003 0
	38 \leftarrow 37	108 015.873 0	-0.000 2
	39 \leftarrow 38	110 857.696 5	-0.003 4
	40 \leftarrow 39	113 699.468 1	-0.004 5
	41 \leftarrow 40	116 541.185 5	-0.004 4
	42 \leftarrow 41	119 382.848 2	-0.002 2
	43 \leftarrow 42	122 224.450 8	-0.001 9

$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0e}$	44 ← 43	124 913.630 9	0.005 2	$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0f}$	44 ← 43	125 065.997 4	0.001 7
	45 ← 44	127 751.719 4	−0.005 1		45 ← 44	127 907.474 9	−0.002 8
	46 ← 45	130 589.766 2	−0.000 2		46 ← 45	130 748.899 6	0.001 9
	47 ← 46	133 427.755 9	0.005 7		47 ← 46	133 590.256 9	0.002 8
	48 ← 47	136 265.677 8	0.003 3		48 ← 47	136 431.545 1	−0.000 5
	49 ← 48	139 103.537 9	−0.000 4		49 ← 48	139 272.772 0	0.001 1
	50 ← 49	141 941.351 3	0.011 1		50 ← 49	142 113.927 4	−0.001 3
	51 ← 50	144 779.081 7	0.002 7		51 ← 50	144 955.012 6	−0.005 0
	52 ← 51	147 616.759 5	0.006 1		52 ← 51	147 796.038 3	0.002 0
	53 ← 52	150 454.356 2	−0.006 2		53 ← 52	150 636.992 1	0.008 6
	54 ← 53	153 291.898 5	−0.006 0		54 ← 53	153 477.861 6	0.003 9
	55 ← 54	156 129.382 8	0.004 2		55 ← 54	156 318.657 9	0.000 1
	56 ← 55	158 966.794 6	0.011 1		56 ← 55	159 159.371 2	−0.011 2
	57 ← 56	161 804.112 2	−0.005 7		57 ← 56	162 000.025 7	−0.004 4
	58 ← 57	164 641.382 8	0.002 2		58 ← 57	164 840.600 1	0.000 5
	59 ← 58	167 478.571 4	0.001 0		59 ← 58	167 681.088 3	−0.001 3
	60 ← 59	170 315.686 5	0.000 4		60 ← 59	170 521.499 3	0.000 4
	61 ← 60	173 152.730 0	0.003 5		61 ← 60	173 361.829 6	0.003 5
	62 ← 61	175 989.696 4	0.006 1		62 ← 61	176 202.078 1	0.008 3
	63 ← 62	178 826.572 5	−0.003 8		63 ← 62		
$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0e}$	80 ← 79	227 040.565 8	−0.011 4	$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{0f}$	80 ← 79	227 310.708 0	−0.016 6
	81 ← 80	229 875.852 4	−0.006 3		81 ← 80	230 149.143 1	0.003 3
	82 ← 81	232 711.044 6	0.004 7		82 ← 81	232 987.454 8	0.008 6
	28 ← 27	79 508.734 9	−0.007 2		28 ← 27	79 613.162 2	0.001 5
	29 ← 28	82 348.105 1	−0.002 7		29 ← 28	82 455.953 1	0.002 9
	30 ← 29	85 187.444 5	−0.004 4		30 ← 29		
	31 ← 30	88 026.758 1	−0.006 7		31 ← 30	88 141.357 9	−0.001 1
	32 ← 31	90 866.052 5	−0.002 0		32 ← 31	90 983.971 1	−0.003 4
	33 ← 32	93 705.312 8	−0.004 5		33 ← 32	93 826.521 3	−0.007 0
	34 ← 33	96 544.546 9	−0.005 3		34 ← 33	96 669.019 4	0.000 8
	35 ← 34	99 383.752 9	−0.005 6		35 ← 34	99 511.446 1	0.002 5
	36 ← 35	102 222.930 1	−0.005 2		36 ← 35		
	37 ← 36	105 062.076 8	−0.004 9		37 ← 36	105 196.112 5	0.022 0
	38 ← 37	107 901.190 1	−0.006 8		38 ← 37	108 038.313 8	0.005 0
	39 ← 38	110 740.280 0	−0.000 1		39 ← 38	110 880.455 1	0.000 4
	40 ← 39	113 579.335 7	0.005 3		40 ← 39	113 722.500 5	−0.026 1
	41 ← 40	116 418.345 1	−0.001 9		41 ← 40	116 564.496 9	−0.025 7
	42 ← 41	119 257.347 7	0.018 6		42 ← 41	119 406.443 2	0.002 2
	43 ← 42	122 096.281 9	0.006 2		43 ← 42	122 248.284 6	0.004 3
	44 ← 43	124 935.181 4	−0.004 7		44 ← 43	125 090.045 6	0.006 8
	45 ← 44	127 774.067 9	0.008 5		45 ← 44	127 931.721 0	0.006 2
	46 ← 45	130 612.898 2	0.003 5		46 ← 45	130 773.308 6	0.001 9
	47 ← 46	133 451.690 7	−0.000 6		47 ← 46	133 614.810 7	−0.002 3
	48 ← 47	136 290.446 8	−0.001 5		48 ← 47	136 456.233 9	0.001 8
	49 ← 48	139 129.178 3	0.013 5		49 ← 48	139 297.565 9	0.003 5
	50 ← 49	141 967.846 1	0.006 1		50 ← 49	142 138.803 5	0.001 0
	51 ← 50	144 806.472 5	−0.000 5		51 ← 50	144 979.956 6	0.005 7
	52 ← 51	147 645.064 7	0.001 6		52 ← 51	147 821.014 4	0.008 2
	53 ← 52	150 483.617 0	0.007 7		53 ← 52	150 661.955 0	−0.011 9
	54 ← 53	153 322.143 3	0.032 4		54 ← 53	153 502.825 6	−0.006 0
	55 ← 54	156 160.562 3	−0.004 6		55 ← 54	156 343.598 6	−0.000 4
	56 ← 55	158 998.958 9	−0.017 6		56 ← 55	159 184.270 2	0.002 4
	57 ← 56	161 837.336 3	−0.002 7		57 ← 56	162 024.846 8	0.010 2
	58 ← 57	164 675.649 0	−0.004 3		58 ← 57	164 865.304 7	0.000 5
	59 ← 58	167 513.926 4	0.007 6		59 ← 58	167 705.669 3	−0.000 1
	60 ← 59	170 352.131 3	−0.003 2		60 ← 59	170 545.930 8	−0.000 2
	61 ← 60	173 190.296 7	−0.002 9		61 ← 60	173 386.083 6	−0.004 2

	62 ← 61	176 028.401 0	−0.012 3		62 ← 61	176 226.139 1	0.000 5
	63 ← 62	178 866.464 6	−0.010 1		63 ← 62		
$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{2e}$				$(\nu_5^1 + \nu_7^1)^{2f}$			
	28 ← 27	79 614.517 0	0.008 9		28 ← 27	79 617.174 4	0.005 2
	29 ← 28	82 457.496 9	0.007 3		29 ← 28	82 460.449 6	0.004 8
	30 ← 29	85 300.437 3	0.007 7		30 ← 29	85 303.709 6	0.010 1
	31 ← 30	88 143.329 9	0.003 1		31 ← 30	88 146.937 4	0.004 7
	32 ← 31	90 986.185 9	0.006 2		32 ← 31	90 990.150 6	0.007 1
	33 ← 32	93 828.992 9	0.006 0		33 ← 32	93 833.337 5	0.006 3
	34 ← 33	96 671.746 2	−0.000 7		34 ← 33	96 676.496 3	0.001 3
	35 ← 34	99 514.460 5	0.002 2		35 ← 34	99 519.637 8	0.003 8
	36 ← 35				36 ← 35	102 362.748 3	0.001 0
	37 ← 36	105 199.724 0	−0.005 8		37 ← 36	105 205.833 0	−0.001 3
	38 ← 37	108 042.290 2	0.003 3		38 ← 37	108 048.896 4	0.002 4
	39 ← 38	110 884.799 7	0.009 9		39 ← 38	110 891.931 0	0.005 4
	40 ← 39	113 727.229 6	−0.007 4		40 ← 39	113 734.929 7	0.001 6
	41 ← 40	116 569.590 7	−0.036 3		41 ← 40	116 577.913 7	0.013 0
	42 ← 41	119 411.958 8	0.000 3		42 ← 41	119 420.856 2	0.013 7
	43 ← 42	122 254.230 9	0.000 9		43 ← 42	122 263.750 0	−0.002 6
	44 ← 43	125 096.440 3	0.000 2		44 ← 43	125 106.633 0	0.003 0
	45 ← 44	127 938.586 6	−0.000 8		45 ← 44	127 949.469 2	−0.004 5
	46 ← 45	130 780.666 9	−0.003 5		46 ← 45	130 792.275 6	−0.007 2
	47 ← 46	133 622.682 5	−0.005 3		47 ← 46	133 635.057 4	0.001 2
	48 ← 47	136 464.637 1	−0.000 9		48 ← 47	136 477.788 0	−0.005 0
	49 ← 48	139 306.519 1	−0.000 7		49 ← 48	139 320.480 6	−0.011 5
	50 ← 49	142 148.322 6	−0.009 0		50 ← 49	142 163.144 2	−0.008 3
	51 ← 50	144 990.069 5	−0.002 5		51 ← 50	145 005.766 6	−0.006 3
	52 ← 51	147 831.724 8	−0.014 9		52 ← 51	147 848.345 2	−0.007 2
	53 ← 52	150 673.320 6	−0.012 6		53 ← 52	150 690.887 1	−0.002 7
	54 ← 53	153 514.825 1	−0.026 0		54 ← 53	153 533.383 9	0.000 0
	55 ← 54	156 356.268 8	−0.023 1		55 ← 54	156 375.831 8	−0.001 7
	56 ← 55	159 197.645 6	−0.008 7		56 ← 55	159 218.232 1	−0.005 3
	57 ← 56	162 038.936 8	−0.000 0		57 ← 56	162 060.579 9	−0.014 5
	58 ← 57	164 880.138 6	0.000 5		58 ← 57	164 902.902 6	−0.000 6
	59 ← 58	167 721.265 8	0.009 2		59 ← 58	167 745.156 3	−0.006 2
	60 ← 59	170 562.305 5	0.014 5		60 ← 59	170 587.373 4	0.002 5
	61 ← 60	173 403.266 0	0.026 0		61 ← 60	173 429.537 7	0.010 6
	62 ← 61	176 244.142 5	0.040 6		62 ← 61	176 271.660 5	0.030 8
$(2\nu_7^0)^{0e}$							
	4 ← 3	11 417.134 0	0.006 7				
	5 ← 4	14 271.378 0	−0.005 5				
	6 ← 5	17 125.628 0	0.005 3				
	7 ← 6	19 979.836 0	−0.005 5				
	8 ← 7	22 834.039 0	0.002 6				
	9 ← 8	25 688.212 0	0.007 9				
	10 ← 9	28 542.345 0	0.003 9				
	11 ← 10	31 396.446 0	0.001 9				
	12 ← 11	34 250.513 0	0.003 3				
	13 ← 12	37 104.539 0	0.004 5				
	14 ← 13	39 958.519 0	0.003 8				
	28 ← 27	79 907.746 3	0.001 8				
	29 ← 28	82 760.667 8	0.001 7				
	30 ← 29	85 613.494 6	0.003 2				
	31 ← 30	88 466.216 9	−0.000 5				
	32 ← 31	91 318.843 5	0.002 5				
	33 ← 32	94 171.359 2	−0.000 1				
	34 ← 33	97 023.768 5	−0.000 8				
	35 ← 34	99 876.067 7	−0.000 5				

$(2\nu_{\tilde{t}}^2)^{2e}$	36	←	35	102 728.249 9	−0.003 2	
	37	←	36	105 580.318 1	−0.002 9	
	38	←	37	108 432.272 5	0.003 0	
	39	←	38	111 284.091 6	−0.004 0	
	40	←	39	114 135.800 5	0.003 8	
	41	←	40	116 987.371 0	0.000 6	
	42	←	41	119 838.814 5	0.000 6	
	43	←	42	122 690.127 8	0.002 8	
	44	←	43	125 541.301 0	−0.000 2	
	45	←	44	128 392.342 6	0.002 4	
	46	←	45	131 243.232 6	−0.007 2	
	47	←	46	134 094.003 6	0.005 8	
	48	←	47	136 944.605 8	−0.006 3	
	49	←	48	139 795.083 1	0.002 3	
	50	←	49	142 645.402 5	0.000 6	
	51	←	50	145 495.578 5	0.004 9	
	52	←	51	148 345.583 9	−0.010 3	
	53	←	52	151 195.451 9	−0.010 1	
	54	←	53	154 045.165 3	−0.010 3	
	55	←	54	156 894.733 0	−0.000 4	
	56	←	55	159 744.142 1	0.007 9	
	57	←	56	162 593.374 5	−0.002 1	
	58	←	57	165 442.457 3	−0.002 3	
	59	←	58	168 291.382 1	0.000 0	
	60	←	59	171 140.141 8	−0.001 3	
	61	←	60	173 988.747 1	0.005 3	
	62	←	61	176 837.177 1	−0.000 3	
	80	←	79	228 080.827 2	−0.011 3	
	81	←	80	230 926.168 9	0.016 2	
	$(2\nu_{\tilde{t}}^2)^{2f}$	4	←	3	11 417.354 0	−0.008 9
		5	←	4	14 271.683 0	−0.022 5
		6	←	5	17 126.015 0	−0.034 2 *
7		←	6	19 980.340 0	−0.054 4 *	
8		←	7	22 834.734 0	−0.007 2	
9		←	8	25 689.055 0	−0.035 0	
10		←	9	28 543.429 0	−0.011 9	
11		←	10	31 397.788 0	−0.006 1	
12		←	11	34 252.134 0	−0.016 0	
13		←	12	37 106.495 0	−0.013 6	
14		←	13	39 960.859 0	−0.011 2	
28		←	27	79 922.343 9	−0.004 4	
29		←	28	82 776.776 7	0.002 5	
30		←	29	85 631.196 7	−0.008 3	
31		←	30	88 485.642 9	0.002 3	
32		←	31	91 340.077 5	−0.003 4	
33		←	32	94 194.521 8	−0.004 0	
34		←	33	97 048.970 9	−0.004 3	
35		←	34	99 903.424 0	−0.004 8	
36		←	35	102 757.882 0	−0.004 4	
37		←	36	105 612.344 7	−0.003 1	
38		←	37	108 466.809 9	−0.002 7	
39		←	38	111 321.279 0	−0.001 4	
40		←	39	114 175.750 5	−0.000 4	
41	←	40	117 030.221 7	−0.001 7		
42	←	41	119 884.691 6	−0.005 9		
43	←	42	122 739.173 0	0.000 4		
44	←	43	125 593.644 9	−0.003 0		
	4	←	3	11 417.354 0	0.009 3	
	5	←	4	14 271.683 0	0.014 0	
	6	←	5	17 126.015 0	0.029 7 *	
	7	←	6	19 980.340 0	0.047 8 *	
	8	←	7	22 834.594 0	0.006 1	
	9	←	8	25 688.907 0	0.036 0	
	10	←	9	28 543.157 0	0.017 2	
	11	←	10	31 397.403 0	0.010 2	
	12	←	11	34 251.647 0	0.018 7	
	13	←	12	37 105.860 0	0.015 2	
	14	←	13	39 960.058 0	0.017 2	
	28	←	27	79 915.738 7	−0.001 0	
	29	←	28	82 769.441 1	0.003 2	
	30	←	29	85 623.090 8	0.000 4	
	31	←	30	88 476.693 8	−0.001 8	
	32	←	31	91 330.252 6	0.000 7	
	33	←	32	94 183.757 2	−0.000 7	
	34	←	33	97 037.208 7	−0.003 2	
	35	←	34	99 890.615 0	0.002 6	
	36	←	35	102 743.962 3	0.004 4	
	37	←	36	105 597.243 3	−0.003 5	
	38	←	37	108 450.477 5	−0.000 0	
	39	←	38	111 303.640 8	−0.007 8	
	40	←	39	114 156.763 8	0.005 3	
	41	←	40	117 009.805 2	−0.000 4	
	42	←	41	119 862.787 8	−0.000 6	
	43	←	42	122 715.704 5	−0.000 9	
	44	←	43	125 568.562 9	0.007 8	

$(\nu_5^1 + 2\nu_7^0)^{1e}$	45 ← 44	128 448.121 2	-0.001 6	$(\nu_5^1 + 2\nu_7^0)^{1f}$	45 ← 44	128 421.339 5	0.003 6
	46 ← 45	131 302.593 0	-0.003 4		46 ← 45	131 274.053 6	0.007 3
	47 ← 46	134 157.060 5	-0.007 4		47 ← 46	134 126.684 6	-0.000 2
	48 ← 47	137 011.538 4	0.002 1		48 ← 47	136 979.257 2	0.007 4
	49 ← 48	139 865.997 0	-0.003 5		49 ← 48	139 831.743 8	0.003 9
	50 ← 49	142 720.461 5	0.002 0		50 ← 49	142 684.158 8	0.005 2
	51 ← 50	145 574.912 3	0.000 3		51 ← 50	145 536.482 7	-0.006 6
	52 ← 51	148 429.382 3	0.025 5		52 ← 51	148 388.746 9	0.001 4
	53 ← 52	151 283.785 6	-0.006 9		53 ← 52	151 240.911 2	-0.009 5
	54 ← 53	154 138.205 0	-0.012 7		54 ← 53	154 093.004 5	-0.008 9
	55 ← 54	156 992.625 3	-0.005 4		55 ← 54	156 945.022 3	0.000 1
	56 ← 55	159 847.038 3	0.008 3		56 ← 55	159 796.959 1	0.013 6
	57 ← 56	162 701.415 0	0.001 2		57 ← 56	162 648.778 1	-0.003 7
	58 ← 57	165 555.779 7	-0.000 6		58 ← 57	165 500.530 6	0.000 9
	59 ← 58	168 410.131 3	0.003 7		59 ← 58	168 352.193 6	0.005 9
	60 ← 59	171 264.453 1	-0.000 6		60 ← 59	171 203.758 5	0.004 2
	61 ← 60	174 118.756 1	-0.000 3		61 ← 60	174 055.227 5	-0.000 5
	62 ← 61	176 973.040 6	0.007 0		62 ← 61	176 906.610 8	0.003 5
	80 ← 79	228 342.668 5	0.014 3		80 ← 79	228 213.640 9	-0.007 2
	81 ← 80	231 195.903 6	-0.018 5		81 ← 80	231 062.957 8	-0.002 9
$(\nu_5 + 2\nu_7^2)^{1e}$	28 ← 27	80 037.462 0	-0.001 6	$(\nu_5 + 2\nu_7^2)^{1f}$	28 ← 27	79 923.430 9	-0.003 7
	29 ← 28	82 895.382 5	0.011 9		29 ← 28		
	30 ← 29	85 753.239 2	0.022 2		30 ← 29	85 631.196 7	0.032 7
	31 ← 30	88 610.988 2	-0.012 5		31 ← 30	88 484.893 0	-0.053 3
	32 ← 31	91 468.712 7	-0.006 9		32 ← 31	91 338.659 7	-0.011 7
	33 ← 32	94 326.367 5	-0.004 1		33 ← 32	94 192.326 5	-0.011 0
	34 ← 33	97 183.958 1	0.003 7		34 ← 33	97 045.927 0	-0.015 9
	35 ← 34	100 041.465 1	-0.001 0		35 ← 34	99 899.478 3	-0.007 7
	36 ← 35	102 898.893 5	-0.011 0		36 ← 35	102 752.952 8	-0.012 2
	37 ← 36	105 756.261 4	-0.005 9		37 ← 36	105 606.367 1	-0.011 1
	38 ← 37	108 613.538 1	-0.014 4		38 ← 37	108 459.717 8	-0.006 2
	39 ← 38	111 470.761 2	0.003 2		39 ← 38	111 313.002 4	0.001 6
	40 ← 39	114 327.879 7	-0.001 9		40 ← 39		
	41 ← 40	117 184.942 8	0.021 8		41 ← 40	117 019.347 4	0.006 8
	42 ← 41	120 041.869 0	-0.005 3		42 ← 41	119 872.404 8	0.004 4
	43 ← 42	122 898.740 6	0.001 5		43 ← 42	122 725.390 0	0.005 3
	44 ← 43	125 755.508 8	-0.004 6		44 ← 43	125 578.298 5	0.006 6
	45 ← 44	128 612.200 0	0.005 0		45 ← 44	128 431.132 1	0.011 7
	46 ← 45	131 468.787 7	0.006 1		46 ← 45	131 283.871 4	0.002 7
	47 ← 46	134 325.269 6	-0.001 6		47 ← 46	134 136.558 9	0.023 7
$(\nu_5 + 2\nu_7^2)^{1e}$	48 ← 47				48 ← 47	136 989.128 1	0.009 7
	49 ← 48	140 037.954 8	0.004 5		49 ← 48	139 841.628 4	0.011 7
	50 ← 49				50 ← 49	142 694.048 5	0.019 7
	51 ← 50	145 750.217 6	0.002 8		51 ← 50	145 546.363 9	0.010 8
	52 ← 51	148 606.184 9	-0.001 2		52 ← 51	148 398.586 1	-0.002 0
	53 ← 52	151 462.054 3	0.007 2		53 ← 52	151 250.739 8	0.007 3
	54 ← 53	154 317.800 8	0.005 2		54 ← 53	154 102.782 7	-0.002 0
	55 ← 54	157 173.427 5	-0.001 9		55 ← 54	156 954.747 5	0.004 2
	56 ← 55	160 028.935 5	-0.010 9		56 ← 55	159 806.614 0	0.007 0
	57 ← 56				57 ← 56	162 658.373 8	-0.000 6
	58 ← 57	165 739.629 2	0.008 6		58 ← 57	165 510.036 4	-0.007 6
	59 ← 58	168 594.767 3	-0.006 1		59 ← 58	168 361.609 7	-0.004 9
	60 ← 59	171 449.797 4	-0.002 9		60 ← 59	171 213.080 3	-0.004 5
	61 ← 60	174 304.698 1	-0.001 1		61 ← 60	174 064.437 3	-0.016 0
	62 ← 61	177 159.464 2	-0.003 6		62 ← 61	176 915.707 4	-0.011 3
	28 ← 27	79 757.521 5	-0.003 4		28 ← 27	79 877.017 7	0.006 8

$(\nu_5 + 2\nu_7^2)^{3e}$	29 \leftarrow 28	82 605.747 1	-0.0019	$(\nu_5 + 2\nu_7^2)^{3f}$	29 \leftarrow 28	82 729.472 6	-0.005 8
	30 \leftarrow 29	85 453.944 8	-0.0010		30 \leftarrow 29	85 581.900 0	-0.016 1
	31 \leftarrow 30	88 302.106 3	-0.008 1		31 \leftarrow 30	88 434.329 7	0.006 7
	32 \leftarrow 31	91 150.249 1	-0.004 8		32 \leftarrow 31	91 286.695 2	-0.002 8
	33 \leftarrow 32	93 998.361 1	-0.002 2		33 \leftarrow 32	94 139.040 1	-0.000 0
	34 \leftarrow 33	96 846.436 4	-0.005 2		34 \leftarrow 33	96 991.347 9	-0.000 5
	35 \leftarrow 34	99 694.497 7	0.009 7		35 \leftarrow 34	99 843.621 1	-0.000 6
	36 \leftarrow 35	102 542.496 4	-0.005 1		36 \leftarrow 35	102 695.832 0	-0.027 0
	37 \leftarrow 36	105 390.480 0	-0.001 1		37 \leftarrow 36	105 548.056 8	-0.002 6
	39 \leftarrow 38	111 086.334 4	-0.000 7		39 \leftarrow 38	111 252.347 3	0.002 3
	40 \leftarrow 39	113 934.197 6	-0.009 9		40 \leftarrow 39		
	41 \leftarrow 40	116 782.044 2	0.001 9		41 \leftarrow 40	116 956.467 3	-0.002 9
	42 \leftarrow 41	119 629.841 5	0.002 9		42 \leftarrow 41	119 808.473 6	0.003 5
	43 \leftarrow 42	122 477.597 3	0.002 0		43 \leftarrow 42	122 660.426 0	-0.000 9
	44 \leftarrow 43	125 325.309 0	-0.002 7		44 \leftarrow 43	125 512.349 4	0.010 0
	45 \leftarrow 44	128 172.987 1	0.000 5		45 \leftarrow 44	128 364.214 2	0.007 5
	46 \leftarrow 45	131 020.625 6	0.006 3		46 \leftarrow 45	131 216.041 1	0.013 4
	47 \leftarrow 46	133 868.206 2	-0.002 5		47 \leftarrow 46	134 067.795 8	-0.005 6
	48 \leftarrow 47	136 715.756 4	0.002 5		48 \leftarrow 47	136 919.535 2	0.008 5
	49 \leftarrow 48	139 563.256 2	0.002 3		49 \leftarrow 48	139 771.211 4	0.008 7
	50 \leftarrow 49	142 410.708 5	0.000 6		50 \leftarrow 49	142 622.828 2	-0.000 1
	51 \leftarrow 50	145 258.118 6	0.003 7		51 \leftarrow 50	145 474.404 4	0.001 9
	52 \leftarrow 51	148 105.479 7	0.005 7		52 \leftarrow 51	148 325.952 4	0.028 3
	53 \leftarrow 52	150 952.793 4	0.009 3		53 \leftarrow 52	151 177.392 5	0.000 2
	54 \leftarrow 53	153 800.054 7	0.010 3		54 \leftarrow 53	154 028.800 4	-0.005 5
	55 \leftarrow 54	156 647.255 7	0.001 7		55 \leftarrow 54	156 880.156 4	-0.007 6
	56 \leftarrow 55	159 494.421 2	0.009 3		56 \leftarrow 55	159 731.462 1	-0.003 3
	57 \leftarrow 56	162 341.503 6	-0.013 5		57 \leftarrow 56	162 582.699 8	-0.009 4
	58 \leftarrow 57	165 188.564 7	-0.004 1		58 \leftarrow 57	165 433.896 8	0.002 5
	59 \leftarrow 58	168 035.562 5	-0.003 5		59 \leftarrow 58	168 285.019 4	-0.000 3
	60 \leftarrow 59	170 882.484 1	-0.023 6		60 \leftarrow 59	171 136.084 6	0.000 3
	61 \leftarrow 60	173 729.416 1	0.023 0		61 \leftarrow 60	173 987.084 8	-0.002 3
	62 \leftarrow 61	176 576.215 7	-0.005 5		62 \leftarrow 61	176 838.015 9	-0.011 2
$(\nu_5 + 2\nu_7^2)^{3e}$	28 \leftarrow 27	79 982.998 8	-0.004 0	$(\nu_5 + 2\nu_7^2)^{3f}$	28 \leftarrow 27	79 982.998 8	0.063 8
	29 \leftarrow 28	82 839.210 1	-0.000 9		29 \leftarrow 28	82 839.210 1	0.079 9
	30 \leftarrow 29	85 695.354 7	-0.030 4		30 \leftarrow 29	85 695.354 7	0.065 4
	31 \leftarrow 30	88 551.503 5	-0.020 4 *		31 \leftarrow 30	88 551.503 5	0.092 4 *
	32 \leftarrow 31	91 407.583 3	-0.043 1 *		32 \leftarrow 31	91 407.583 3	0.089 2 *
	33 \leftarrow 32	94 263.636 3	-0.055 0 *		33 \leftarrow 32	94 263.636 3	0.099 2 *
	34 \leftarrow 33	97 119.659 1	-0.058 6 *		34 \leftarrow 33	97 119.659 1	0.120 5 *
	35 \leftarrow 34	99 975.597 6	-0.106 7 *		35 \leftarrow 34	99 975.597 6	0.100 2 *
	37 \leftarrow 36				37 \leftarrow 36	105 687.279 4	-0.001 8
	38 \leftarrow 37	108 543.432 2	0.016 8		38 \leftarrow 37	108 543.098 5	-0.004 9
	39 \leftarrow 38	111 399.245 7	0.013 3		39 \leftarrow 38	111 398.860 6	-0.016 8
	40 \leftarrow 39	114 255.019 1	0.014 6		40 \leftarrow 39	114 254.593 9	-0.007 8
	41 \leftarrow 40	117 110.718 2	-0.012 2		41 \leftarrow 40	117 110.232 8	-0.042 0
	42 \leftarrow 41	119 966.417 4	0.008 3		42 \leftarrow 41	119 965.898 1	0.002 6
	43 \leftarrow 42	122 822.042 3	0.002 6		43 \leftarrow 42	122 821.460 4	-0.001 8
	44 \leftarrow 43	125 677.622 3	0.001 3		44 \leftarrow 43	125 676.969 9	-0.003 6
	45 \leftarrow 44	128 533.154 1	0.002 0		45 \leftarrow 44	128 532.421 2	-0.006 8
	46 \leftarrow 45	131 388.623 7	-0.008 2		46 \leftarrow 45	131 387.812 5	-0.011 6
	47 \leftarrow 46	134 244.069 6	0.010 2		47 \leftarrow 46	134 243.161 0	0.000 5
	48 \leftarrow 47	137 099.420 3	-0.013 4		48 \leftarrow 47	137 098.415 6	-0.020 1
	49 \leftarrow 48	139 954.751 6	-0.002 1		49 \leftarrow 48	139 953.638 3	-0.009 7
	50 \leftarrow 49	142 810.002 7	-0.015 7		50 \leftarrow 49	142 808.774 0	-0.022 2
	51 \leftarrow 50	145 665.224 0	-0.003 0		51 \leftarrow 50	145 663.870 3	-0.008 2
	52 \leftarrow 51	148 520.366 5	-0.011 9		52 \leftarrow 51	148 518.874 6	-0.019 0

53 ← 52	151 375.466 2	−0.005 4	53 ← 52	151 373.829 5	−0.010 4
54 ← 53	154 230.496 2	−0.009 6	54 ← 53	154 228.695 2	−0.020 6
55 ← 54	157 085.470 0	−0.009 9	55 ← 54	157 083.498 6	−0.021 1
56 ← 55	159 940.398 1	0.004 9	56 ← 55	159 938.237 6	−0.012 6
57 ← 56	162 795.243 7	−0.000 9	57 ← 56	162 792.901 0	−0.004 7
58 ← 57	165 650.036 0	0.002 8	58 ← 57	165 647.483 0	−0.001 4
59 ← 58	168 504.768 8	0.010 7	59 ← 58	168 501.985 6	0.000 7
60 ← 59	171 359.426 0	0.007 5	60 ← 59	171 356.411 2	0.005 6
61 ← 60	174 214.029 6	0.016 1	61 ← 60	174 210.760 2	0.015 4
62 ← 61	177 068.581 7	0.039 5	62 ← 61	177 065.041 8	0.040 9

Anhang H

PROGRAMME

Im folgenden sollen die im Rahmen der vorliegenden Dissertation neu geschriebenen Programme zusammengestellt und kurz erläutert werden. Sämtliche Quelltexte finden sich zusammen mit den Quelltexten aller innerhalb der vorliegenden Dissertation modifizierten Programme auf der beigefügten *Compact Disc* unter *Programs*.

H.1 quad32

Das interaktive, in der Sprache C geschriebene Programm `quad32` wurde entworfen, um auf einfachem Wege aus den experimentellen Frequenzen der einzelnen Komponenten eines durch Kernquadrupol-Wechselwirkung aufgespaltenen a -Typ-Rotationsübergangs eines linearen, eines prolaten oder eines fast prolaten Moleküls die zugehörigen Kopplungskonstanten bestimmen zu können. Hierzu fragt das Programm zunächst die untere Rotationsquantenzahl J'' , den Betrag der Quantenzahl k und bei $|k| = 1$ zusätzlich die Parität für den betreffenden Übergang ab. Danach sind gemäß Gleichung (3.127) Startwerte für die Kopplungskonstante eQq , bei $|k| = 1$ auch für die zusammengezogene Konstante $eQq\eta$ sowie für die Mittelfrequenz vorzugeben. Eine nachgestellte 0 gibt hierbei an, daß die Konstante später festgehalten werden soll, eine nachgestellte 1 hingegen, daß die Konstante später angepaßt werden soll. Auf der Grundlage der Startwerte werden dann die Frequenzen aller Komponenten mit $\Delta F = +1$ berechnet, und anschließend sind die entsprechenden experimentellen Werte einzugeben, wobei immer die Unsicherheit der einzelnen Werte nachgestellt werden muß. Ausgegeben werden dann die angepaßten Konstanten mit ihrem Vertrauensbereich sowie die Standardabweichung.

Zusätzlich kann mit dem Programm `quad32` auch die kernmagnetische Wechselwirkung erfaßt werden, beschränkt ist es derzeit jedoch auf Moleküle mit einem wechselwirkenden Kern der Kernspinquantenzahl $\frac{3}{2}$. Zu beachten ist ferner, daß die experimentellen Frequenzen der einzelnen Komponenten und ihre Unsicherheiten auf der jetzigen Ausbaustufe des Programms grundsätzlich mit vier Nachkommastellen angegeben werden müssen.

H.2 est32

Das ebenfalls in der Sprache C geschriebene Programm `est32` wurde speziell bei der Analyse des a -Typ-Rotationsspektrums von Chlorfulminat ClCNO eingesetzt, um bei bekannter Kopplungskonstante eQq die Mittelfrequenzen aller durch Kernquadrupol-Wechselwirkung erkennbar aufgespaltenen a -Typ-Rotationsübergänge einer Serie zu bestimmen. Die Eingabedateien für `est32`

mit der Endung `.tab` sind hierbei so aufgebaut, daß in der zweiten Zeile die Kopplungskonstante eQq in MHz und der Betrag der Quantenzahl k angegeben sind. Ab der fünften Zeile steht in allen ungeradzahligen Zeilen zuerst die untere Rotationsquantenzahl J'' mit einer nachgestellten 0 oder 1, die angibt, ob für den betreffenden Übergang eine Mittelfrequenz bestimmt werden soll. Es folgen die experimentellen Frequenzen der vier Komponenten mit $\Delta F = +1$, und die nachgestellte Ziffer gibt jetzt jeweils an, ob die betreffende Komponente beim Bestimmen der Mittelfrequenz berücksichtigt werden soll. Die Ausgabe aller von `est32` bestimmten Mittelfrequenzen erfolgt dann in der Weise, daß diese in die Eingabedateien hinter die experimentellen Frequenzen der Komponenten geschrieben werden. Zusätzlich werden in die geradzahligen Zeilen die berechneten Frequenzen der Komponenten geschrieben.

Gleichzeitig werden von `est32` immer auch Reihenentwicklungskonstanten nach Gleichung (1.11) angepaßt und so Prognosen für die Mittelfrequenzen höherer und tieferer a -Typ-Rotationsübergänge berechnet, die ebenfalls in die geradzahligen Zeilen der Eingabedatei geschrieben werden. Die Startwerte für die Reihentwicklungskonstanten stehen wie die Kopplungskonstante eQq und der Betrag der Quantenzahl k in der zweiten Zeile der Eingabedatei. Diese werden dann mit den neu angepaßten Reihenentwicklungskonstanten überschrieben.

H.3 pat

Das Programm `pat`, ein weiteres in der Sprache C geschriebenes Programm, wurde ausschließlich für die Suche nach der Fundamentalbande der quasilinearen Knickschwingung ν_5 von Bromfulminat BrCNO konzipiert. Da die Funktionsweise dieses Programms bereits in Abschnitt 8.2.1 beschrieben wurde, soll hierauf an dieser Stelle auch nicht mehr näher eingegangen werden.

H.4 qlinc97

In dem für die simultane Analyse von bis zu fünf Vibrationszuständen ausgelegten Programm `qlinc97x5` wurden wiederum in der Sprache C die in Abschnitt 6.5.2 vorgestellten, neu formulierten Matrixelemente umgesetzt, in denen anders als bei den Matrixelementen eines linearen Moleküls eine beliebige Abhängigkeit der spektroskopischen Konstanten in den einzelnen Subzuständen eines gegebenen Vibrationszustands vom Betrag der Quantenzahl k zugelassen wird. Ursprüngliches Ziel war es, die effektiven Konstanten dieses Hamilton-Operators an die experimentell beobachteten a -Typ-Rotationsübergänge der Halogenfulminate BrCNO und ClCNO anzupassen. Bei ersten Testläufen zeigte sich jedoch sehr schnell, daß eine auch nur annähernd adäquate Beschreibung der a -Typ-Rotationsübergänge dieser hochgradig quasilinearen Moleküle mit dem verwendeten Ansatz prinzipiell nicht möglich war. Eingesetzt werden könnte dieses Programm jedoch als Alternative zu den Programmen der `linc`-Familie, zu den Matrixelementen eines linearen Moleküls etwa bei der Beschreibung der a -Typ-Rotationsübergänge von weniger ausgeprägt quasilinearen Molekülen wie der Knallsäure HCNO .

Die Eingabedateien für `qlinc97x5` tragen die Endung `.qin`, die Ausgabedateien entsprechend die Endung `.qot`. Einige Beispiele können auf der beigelegten *Compact Disc* unter `BrCNO.i01` dem Verzeichnis `qLinc` entnommen werden. Insbesondere die Eingabedateien entsprechen im wesentlichen den Eingabedateien für die Programme der `linc`-Familie; hinzuweisen ist lediglich darauf,

daß die Eingabe und die Ausgabe effektiver Konstanten für einen gegebenen Vibrationszustand grundsätzlich in der Reihenfolge $G_{v,|k|}$, $B_{v,|k|}$, $D_{v,|k|}$, \dots , $q_{v,|k|}$, $q_{v,|k|}^J$, \dots erfolgt, wobei immer an erster Stelle die effektive Konstante für die betraglich größte Quantenzahl k steht.

Anhang I

VERÖFFENTLICHUNGEN

Bislang ist erst ein kleiner Teil der vorliegenden Dissertation veröffentlicht worden. Weitere Veröffentlichungen werden jedoch innerhalb der nächsten Monate folgen.

I.1 Fachzeitschriften

1. C. W. GILLIES, J. Z. GILLIES, H. LICHAU, B. P. WINNEWISSER, AND M. WINNEWISSER, **Gas Phase Detection of the Unstable Halofulminate BrCNO by Millimeter Wave Spectroscopy**, *Chem. Phys. Lett.* **285**, 391–397 (1998).

I.2 Tagungsbeiträge

1. H. LICHAU, C. W. GILLIES, J. Z. GILLIES, B. P. WINNEWISSER, AND M. WINNEWISSER, **The Rotational Spectrum of BrCNO, an Extremely Quasilinear Molecule**, *15th Colloquium on High Resolution Molecular Spectroscopy*, Glasgow, Schottland, 7.–11. September 1997. Poster M25.
2. H. LICHAU, B. P. WINNEWISSER, M. WINNEWISSER, C. W. GILLIES, AND J. Z. GILLIES, **The Quasilinear Nature of some Simple Covalent Fulminates XCNO, as revealed by Rotational Spectroscopy in the MMW Range**, *53^d International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus, Ohio, 15.–19. Juni 1998. Vortrag TH09.
3. S. C. ROSS, H. LICHAU, B. P. WINNEWISSER, AND M. WINNEWISSER, **The Low-Lying XCN Bending Modes of the Quasilinear Molecules ClCNO and BrCNO**, *54th International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus, Ohio, 14.–18. Juni 1999. Vortrag in Vorbereitung.
4. H. LICHAU, M. LOCK, M. WINNEWISSER, AND S. C. ROSS, **The Low-Lying CCN Bending Mode of the Close-To-Linear Molecule NCCNO**, *54th International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus, Ohio, 14.–18. Juni 1999. Vortrag in Vorbereitung.

